

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent - image

Accession Nbr :

2003-712550 [67]

Sec. Acc. CPI :

C2003-195925

Title :

Novel phosphorus chelate compounds are useful for the production of hydroformylation catalysts

Derwent Classes :

E19

Patent Assignee :

(BADI) BASF AG

Inventor(s) :

AHLERS W; PACIELLO R

Nbr of Patents :

4

Nbr of Countries :

102

Patent Number :

WO200366642 A1 20030814 DW2003-67 C07F-009/06 Ger 52p *

AP: 2003WO-EP01245 20030207

DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO
CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL
IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK
MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL TJ
TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW
DSRW: AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR
HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SI SK SL SZ TR TZ
UG ZM ZW

DE10205361 A1 20030821 DW2003-67 C07F-009/50

AP: 2002DE-1005361 20020208

AU2003210225 A1 20030902 DW2004-25 C07F-009/06

FD: Based on WO200366642

AP: 2003AU-0210225 20030207

DE10390373 T 20041209 DW2004-81 C07F-009/06

FD: Based on WO200366642

AP: 2003DE-1090373 20030207; 2003WO-EP01245 20030207

Priority Details :

2002DE-1005361 20020208

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

IPC s :

C07F-009/06 C07F-009/50 B01J-031/24 C07B-031/00 C07B-041/06 C07B-043/08 C07C-029/14 C07C-031/125 C07C-045/50 C07F-009/547

Abstract :

WO200366642 A

NOVELTY - Novel phosphorous chelate compounds are claimed.

DETAILED DESCRIPTION - Phosphorous chelate compounds (I) are of formula (1).

B1-B6 = heteroaromatic group at least one aromatic ring in which a phosphorous atom is bound to the ring nitrogen atom; Y = a chemical bond or a divalent bridging group having 1-20 bridging atoms.

INDEPENDENT CLAIMS are included for:

(1) a catalyst (II) comprising at least one complex of a Group 8 metal with a ligand (I).

(2) a process for the hydroformylation of compounds having at least one ethylenically unsaturated double bond by reaction with carbon mono oxide and hydrogen in the presence of a catalyst (II).

USE - The phosphorous chelates (I) are useful for the production of hydroformylation catalysts.

ADVANTAGE - The hydroformylation process is economical and has good selectivity. (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: E05-G E05-L E05-L02A E05-M E05-N E10-E04E4 N02 N05-C N06-E01 N07-D02A N07-D04 N07-D05

Update Basic :

2003-67

Update Basic (Monthly) :

2003-10

Update Equivalents :

2003-67; 2004-25; 2004-81

Update Equivalents (Monthly) :

2003-10; 2004-04; 2004-12

Search statement 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(12)

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. August 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/066642 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 9/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01245

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Februar 2003 (07.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 05 361.8 8. Februar 2002 (08.02.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AHLERS, Wolfgang
[DE/DE]; Brauereistrasse 3, 67549 Worms (DE). PA-
CIELLO, Rocco [US/DE]; Seebacherstrasse 70, 67098
Bad Dürkheim (DE).

(74) Anwalt: POHL, Michael; Reitstötter, Kinzebach & Part-
ner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PHOSPHORUS CHELATE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: PHOSPHORCHELATVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to new phosphorus chelate compounds, catalysts containing at least one complex of a metal belonging to subgroup VIII and at least one such phosphorus chelate compound as a ligand, and a hydroformylation method using said catalysts.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue Phosphorchelatverbindungen, Katalysatoren, die wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer solchen Phosphorchelatverbindung als Liganden umfassen sowie ein Verfahren zur Hydroformylierung unter Verwendung dieser Katalysatoren.



WO 03/066642 A1

Phosphorchelatverbindungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Phosphorchelatverbindungen, Katalysatoren, die wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer solchen Phosphorchelatverbindung als Liganden umfassen sowie ein Verfahren zur Hydroformylierung unter Verwendung dieser Katalysatoren.

Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Aldehyde können gegebenenfalls im gleichen Arbeitsgang mit Wasserstoff zu den entsprechenden Oxo-Alkoholen hydriert werden. Die Reaktion selbst ist stark exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren ab. Als Katalysatoren werden Co-, Rh-, Ir-, Ru-, Pd- oder Pt-Verbindungen bzw. -komplexe eingesetzt, die zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung mit N- oder P-haltigen Liganden modifiziert sein können. Bei der Hydroformylierungsreaktion von Olefinen mit mehr als zwei C-Atomen kommt es aufgrund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der beiden C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde. Zusätzlich kann es beim Einsatz von Olefinen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen auch zu einer Doppelbindungsisomerisierung kommen, d. h. zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position und umgekehrt.

30

Aufgrund der wesentlich größeren technischen Bedeutung der α -Aldehyde wird eine Optimierung der Hydroformylierungskatalysatoren zur Erzielung einer möglichst hohen Hydroformylierungsaktivität bei gleichzeitig möglichst geringer Neigung zur Bildung nicht α -ständiger Doppelbindungen angestrebt. Zudem besteht ein Bedarf an Hydroformylierungskatalysatoren, die auch ausgehend von internenlinearen Olefinen in guten Ausbeuten zu α -ständigen und insbesondere n-ständigen Aldehyden führen. Hierbei muss der Katalysator sowohl die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen internen und terminalen Doppelbindungsisomeren als auch möglichst selektiv die Hydroformylierung der terminalen Olefine ermöglichen.

45

So besteht beispielsweise zur Herstellung von Ester-Weichmachern mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften ein Bedarf an Weichmacheralkoholen mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, die zu einem geringen Grad verzweigt sind (sogenannte semilineare Alkohole) und an entsprechenden Gemischen davon. Dazu zählt insbesondere 2-Propylheptanol und es enthaltende Alkoholgemische. Zu deren Herstellung kann man beispielsweise Butene oder Butene und Butane enthaltende C₄-Kohlenwasserstoffgemische einer Hydroformylierung und anschließender Aldolkondensation unterziehen. Beim Einsatz von Hydroformylierungskatalysatoren mit unzureichender n-Selektivität kann es dann bei der Hydroformylierung leicht nicht nur zur Bildung von n-Valeraldehyd, sondern auch von unerwünschten Produktaldehyden kommen, wodurch das gesamte Verfahren wirtschaftlich benachteiligt wird.

Werden zur Hydroformylierung technische Gemische, beispielsweise C₄-Schnitte eingesetzt, die in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen als auch aus Steamcrackern zur Verfügung stehen und die im Wesentlichen aus einem Gemisch von 1-Buten und 2-Buten sowie im Allgemeinen Butan bestehen, so muss der eingesetzte Hydroformylierungskatalysator möglichst selektiv die Hydroformylierung terminaler Olefine (1-Buten) ermöglichen und/oder zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position befähigt sein. An der Bereitstellung solcher Hydroformylierungskatalysatoren besteht auch allgemein ein großes technisches Interesse.

Es ist bekannt, bei der Rhodium-Niederdruck-Hydroformylierung phosphorhaltige Liganden zur Stabilisierung und/oder Aktivierung des Katalysatormetalls einzusetzen. Geeignete phosphorhaltige Liganden sind z. B. Phosphine, Phosphinite, Phosphonite, Phosphite, Phosphoramidite, Phosphole und Phosphabenzole. Die derzeit am weitesten verbreiteten Liganden sind Triarylphosphine, wie z. B. Triphenylphosphin und sulfoniertes Triphenylphosphin, da diese unter den Reaktionsbedingungen eine hinreichende Stabilität besitzen. Nachteilig an diesen Liganden ist jedoch, dass im Allgemeinen nur sehr hohe Ligandenüberschüsse zufriedenstellende Ausbeuten insbesondere an linearen Aldehyden liefern.

Die US 3,816,452 beschreibt die Herstellung unterschiedlich substituierter Pyrrolyl-Monophosphine und deren Verwendung als Flammenschutzmittel.

A. M. Trzeciak et al. beschreiben in J. Organomet. Chem. 552, S.159-164 (1998) unverbrückte Trispyrrolylphosphin-Rhodium-Komplexe als Katalysatoren zur Hydrierung von Olefinen und Arenen.

A. M. Trzeciak et al. beschreiben in J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997, S. 1831-1837 Rhodiumkomplexe mit unverbrückten N-Pyrrolylphosphinen als Liganden und den Einsatz dieser Komplexe als Hydroformylierungskatalysatoren.

5

A. M. Trzeciak et al. beschreiben in C. R. Acad. Sci., Série IIc, S. 235-239 (1999) die Hydroformylierung von Vinylsilanen mit Trispyrrolylphosphin-modifizierten Rhodiumkatalysatoren.

10 Die WO-A-00/56451 betrifft am Phosphoratom unter anderem mit Pyrrolderivaten substituierte, cyclische Oxaphosphorine und die Verwendung dieser als Liganden in Katalysatoren zur Hydroformylierung.

15 Die WO-A-99/52632 betrifft ein Verfahren zur Hydrocyanierung unter Einsatz phosphorhaltiger Chelatliganden mit 1,1'-Bisphenylen- oder 1,1'-Bisnaphthylenrückrat, in denen das Phosphoratom mit unsubstituierten Pyrrol-, Indol- oder Imidazolgruppen substituiert sein kann, die über ein Ringstickstoffatom an das Phosphoratom
20 gebunden sind.

Die US 5,710,344 beschreibt phosphoratomhaltige Liganden mit 1,1'-Biphenylen- oder 1,1'-Binaphthylenrückrat, die mit unsubstituierten Pyrrol-, Imidazol- oder Indolgruppen substituiert sein
25 können, die über ein Ringstickstoffatom an das Phosphoratom gebunden sind. Diese Liganden eignen sich für Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von Metallen der VIII. Nebengruppe.

J. Shen et al. beschreiben in Organometallics 1998, 17,
30 S. 3000-3005 kalorimetrische Studien an Diphosphin-Chelatliganden, wobei unter anderem Hydrazid-verbrückte Diphenylphosphine und Alkylen-verbrückte Dipyrrolphosphine eingesetzt werden.

Y. Gimbert et al. beschreiben in J. Org. Chem. 1999, 64,
35 S. 3492-3497 Synthese und Eigenschaften von Co(0)-Komplexen mit Diphosphinoamin-Liganden. Bei diesem Liganden handelt es sich unter anderem um N-verbrückte Bispyrrolphosphine.

H. Brunner und H. Weber beschreiben in Chem. Ber. 118,
40 S. 3380-3395 (1985) optisch aktive Aminophosphane und deren Einsatz in der enantioselektiven Hydrosilylierung. Diese Liganden werden durch Kondensation von 2-Pyrrolcarbaldehyd bzw. 2-Acetylpyrrol mit 1-Phenylethylamin und gegebenenfalls weiteren Folge-
reaktionen hergestellt und können Pyrrolstickstoff-phosphonierte
45 Gruppen aufweisen.

Die WO 01/58589 beschreibt Verbindungen des Phosphors, Arsens und des Antimons, basierend auf Diaryl-anellierten Bicyclo[2.2.2]-Grundkörpern und Katalysatoren, die diese als Liganden enthalten. Dabei können an das Atom der 5. Hauptgruppe prinzipiell auch Hetarylreste gebunden sein.

Die DE-A-100 23 471 beschreibt ein Verfahren zur Hydroformylierung unter Einsatz eines Hydroformylierungskatalysators, der wenigstens einen Phosphinliganden umfasst, der zwei Triarylphosphingruppen aufweist, wobei jeweils ein Arylrest der beiden Triarylphosphingruppen über eine Einfachbindung an eine nichtaromatische 5- bis 8-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische verbrückende Gruppe gebunden ist. Dabei können die Phosphoratome als weitere Substituenten unter anderem auch Hetarylgruppen aufweisen.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 100 46 026.7 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren, bei dem man als Katalysator einen Komplex auf Basis einer Phosphor-, Arsen- oder Antimonhaltigen Verbindung als Liganden einsetzt, wobei diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- oder Sb-Atom und wenigstens zwei weitere Heteroatome aufweisende Gruppen gebunden an ein Xanthenartiges Molekülgerüst aufweist.

Die unveröffentlichte internationale Anmeldung PCT/EP02/09455 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren unter Einsatz eines Katalysatorkomplexes, der als Liganden wenigstens eine Pyrrolphosphorverbindung aufweist, bei der eine substituierte und/oder in ein anelliertes Ringsystem integrierte Pyrrolgruppe über ihr pyrrolisches Stickstoffatom kovalent mit dem Phosphoratom verknüpft ist.

Die WO 02/83695 beschreibt unter anderem ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen unter Einsatz eines Hydroformylierungskatalysators, der einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer Pnicogenchelatverbindung als Liganden umfasst. Diese Liganden weisen zwei Pnicogenatome enthaltende Gruppen auf, welche über ein xanthenartiges oder triptycenartiges Molekülgerüst miteinander verbunden sind und wobei an jedes Pnicogenatom mindestens eine Pyrrolgruppe über deren Stickstoffatom kovalent gebunden ist.

R. Jackstell et al. beschreiben in Eur. J. Org. Chem. 2001, 3871-3877 die Synthese von monodentaten Pyrrolyl-, Indolyl- und Carbazolylphosphanen und deren Einsatz als Liganden bei der Hydroformylierung von 2-Penten.

K. G. Moloy et al. beschreiben in J. Am. Chem. Soc. 117, S. 7696-7710 (1995) unsubstituierte bzw. nicht anellierte ein- und zweikernige Pyrrolylverbindungen und deren Rh- und Mo-Komplexe.

5

D. C. Smith et al. beschreiben in Organometallics 19, S. 1427-1433 (2000) Platinkomplexe von Bis(dipyrrolylphosphino)alkanen.

10 Die EP-A-0 754 715 beschreibt eine Katalysatorzusammensetzung, umfassend ein Metall der VIII. Nebengruppe und ein Alkylen-verbrücktes Di(pyrrolyl-phenyl-phosphin) und deren Einsatz zur Herstellung von Polyketonen.

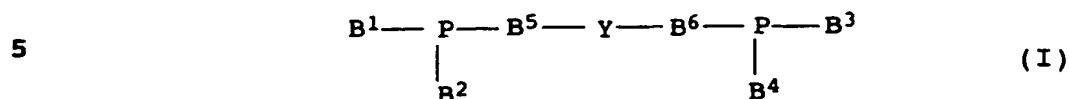
15 Die WO-A-96/01831 beschreibt chirale Diphosphine biheterocyclischer Verbindungen von aromatischen, 5-atomigen Heterocyclen und deren Verwendung in chiralen Katalysatoren für stereoselektive Reaktionen. Dabei sind die heterocyclischen Kerne über eine Einfachbindung zwischen zwei Ringkohlenstoffatomen miteinander ver-
20 knüpft.

Die WO-A-99/52915 beschreibt chirale phosphoratomhaltige Liganden auf Basis von bicyclischen Verbindungen von carbocyclischen und heterocyclischen 5- bis 6-atomigen Verbindungen. Dabei sind die
25 den Bicyclus bildenden aromatischen Ringe über eine Einfachbindung zwischen zwei Ringkohlenstoffatomen miteinander verknüpft.

Keines der zuvor genannten Dokumente beschreibt Phosphorchelatverbindungen, bei denen an beide Phosphoratome jeweils drei
30 Stickstoffatome kovalent gebunden sind, welche selbst Teil eines aromatischen Ringsystems sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, neue Phosphorchelatverbindungen zur Verfügung zu stellen, die sich als
35 Liganden für Übergangsmetallkomplexe von Metallen der VIII. Nebengruppe eignen, um somit neue Katalysatoren auf Basis dieser Metallkomplexe zur Verfügung zu stellen. Vorzugsweise sollen diese Liganden leicht herstellbar sein und/oder ihre Komplexe unter den Reaktionsbedingungen der zu katalysierenden Reaktionen
40 möglichst stabil sein und eine gute katalytische Aktivität aufweisen. Dabei soll bei der Hydroformylierung von α -Olefinen vorzugsweise ein möglichst hoher Anteil an α -Aldehyden, bzw. -Alkoholen (α -Selektivität) erzielt werden. Insbesondere sollen sich Katalysatoren auf Basis dieser Liganden zur Hydroformylierung in-
45 ternärer linearer Olefine bei hoher Regioselektivität zu Gunsten terminaler Produktaldehyde eignen.

Dementsprechend wurden Phosphorchelatverbindungen der allgemeinen Formel I



gefunden, worin

10

B^1 , B^2 , B^3 , B^4 , B^5 und B^6 unabhängig voneinander für eine heteroaromatische Gruppe stehen, die wenigstens einen aromatischen Ring mit einem an das Phosphoratom gebundenen Ringstickstoffatom aufweist, und

15

Y für eine chemische Bindung oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen in der Kette zwischen den flankierenden Bindungen steht.

20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_1 - C_{20} -Alkyl-, bevorzugterweise C_1 - C_{12} -Alkyl- und besonders bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl- und ganz besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylgruppen. Beispiele für Alkyl-

25 gruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, Nonyl, Decyl.

35

Der Ausdruck Alkyl umfasst auch substituierte Alkylgruppen. Substituierte Alkylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3 und insbesondere 1 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE^1E^2 ,

40 $(\text{NE}^1\text{E}^2\text{E}^3)^+$, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$ und Sulfonat auf.

Der Ausdruck Alkylen steht für geradkettige und verzweigte Alkandiyl-Gruppen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

45

Der Ausdruck Cycloalkyl umfasst unsubstituierte und substituierte Cycloalkylgruppen. Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

5

Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

- 10 Der Ausdruck Heterocycloalkyl im Sinne der vorliegenden Erfindung umfaßt gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 4 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1 oder 2 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ersetzt sind und die
- 15 gegebenenfalls substituiert sein können, wobei im Falle einer Substitution, diese heterocycloaliphatischen Gruppen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Aryl, COOR^a, COO-M⁺ und NE¹E², bevorzugt Alkyl, tragen können. Beispielhaft für solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl-, Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuranlyl, Tetrahydropyranlyl, Dioxanylyl genannt.
- 20

25

Aryl umfasst unsubstituierte und substituierte Arylgruppen und steht vorzugsweise für Phenyl, Tolylyl, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl.

30

Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Nitro, Cyano oder Halogen auf.

35

Hetaryl umfasst unsubstituierte und substituierte heteroaromatische Gruppen und steht vorzugsweise für Pyridyl, Chinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl, sowie die folgende Untergruppe der "Pyrrolgruppe".

40

Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl oder Halogen auf.

45

Der Ausdruck "Pyrrolgruppe" steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für eine Reihe unsubstituierter oder substituierter, heterocycloaromatischer Gruppen, die strukturell vom Pyrrolgrundgerüst abgeleitet sind und ein pyrrolisches Stickstoffatom im Heterocyclus enthalten, das kovalent mit anderen Atomen, beispielsweise einem Phosphoratom, verknüpft werden kann. Der Ausdruck "Pyrrolgruppe" umfasst somit die unsubstituierten oder substituierten Gruppen Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Purinyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,3,4-Triazolyl und Carbazolyl, die im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Carboxylat, $-SO_3H$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen können.

15

Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalkyloxy- und Aryloxyreste.

Der Ausdruck "Acyl" steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für Alkanoyl- oder Aroylgruppen mit im Allgemeinen 2 bis 11, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise für die Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Pentanoyl-, Hexanoyl-, Heptanoyl-, 2-Ethylhexanoyl-, 2-Propylheptanoyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Gruppe.

Die Reste NE^1E^2 und NE^4E^5 stehen vorzugsweise für N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diisopropylamino, N,N-Di-n-butylamino, N,N-Di-tert.-butylamino, N,N-Dicyclohexylamino oder N,N-Diphenylamino.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C_1 - C_4 -Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

40

M^+ steht für ein Kationäquivalent, d. h. für ein einwertiges Kation oder den einer positiven Einfachladung entsprechenden Anteil eines mehrwertigen Kations. Vorzugsweise steht M^+ für ein Alkalimetallkation, wie z. B. Li^+ , Na^+ oder K^+ oder für ein Erdalkalimetallkation, für NH_4^+ oder eine quartäre Ammonium-Verbindung, wie sie durch Protonierung oder Quarternierung von Aminen erhältlich

ist. Bevorzugt handelt es sich um Alkalimetallkationen, insbesondere um Natrium- oder Kaliumionen.

X⁻ steht für ein Anionäquivalent, d. h. für ein einwertiges Anion oder den einer negativen Einfachladung entsprechenden Anteil eines mehrwertigen Anions. Vorzugsweise steht X⁻ für ein Carbonat, Carboxylat oder Halogenid, besonders bevorzugt für Cl⁻ und Br⁻.

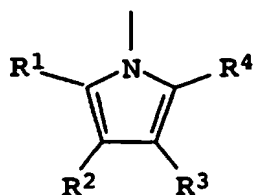
Die Werte für x stehen für eine ganze Zahl von 1 bis 240, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 3 bis 120.

Kondensierte Ringsysteme können durch Anellierung verknüpfte (ankondensierte) aromatische, hydroaromatische und cyclische Verbindungen sein. Kondensierte Ringsysteme bestehen aus zwei, drei oder mehr als drei Ringen. Je nach der Verknüpfungsart unterscheidet man bei kondensierten Ringsystemen zwischen einer ortho-Anellierung, d. h. jeder Ring hat mit jedem Nachbarring jeweils eine Kante, bzw. zwei Atome gemeinsam, und einer peri-Anellierung, bei der ein Kohlenstoffatom mehr als zwei Ringen angehört. Bevorzugt unter den kondensierten Ringsystemen sind ortho-kondensierte Ringsysteme.

Bevorzugt stehen die heteroaromatischen Gruppen B¹, B², B³, B⁴, B⁵ und B⁶ für über ein Ringstickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppen. Dabei entspricht die Bedeutung der Pyrrolgruppen der der eingangs gegebenen Definition.

Vorzugsweise sind B¹, B², B³ und B⁴ unabhängig voneinander ausgewählt unter Gruppen der allgemeinen Formel II

30



(II)

35

worin

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, WCOOR^a, WCOO-M⁺, W(SO₃)R^a, W(SO₃)-M⁺, WPO₃E¹E², W(PO₃)²⁻(M⁺)₂, WNE¹E², W(NE¹E²E³)+X⁻, WOR^a, WSR^a, (CHR^bCH₂O)_xR^a, (CH₂NE¹)_xR^a, (CH₂CH₂NE¹)_xR^a, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

45

worin

10

W für eine Einfachbindung oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

5 R^a , E^1 , E^2 , E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

10 M^+ für ein Kationäquivalent steht,

X^- für ein Anionäquivalent steht und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

15

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können.

20

Erfindungsgemäß sind die Verbindungen der Formel II über das pyrrolische Stickstoffatom an ein Phosphoratom der Phosphorchelatverbindungen gebunden.

25 Bevorzugt stehen in den Verbindungen der Formel II einer oder zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für einen der zuvor genannten, von Wasserstoff verschiedenen Substituenten und die übrigen für Wasserstoff. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, die in 2-Position, 2,5-Position oder 3,4-Position einen von Wasserstoff
30 verschiedenen Substituenten tragen.

Vorzugsweise sind die von Wasserstoff verschiedenen Substituenten R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ausgewählt unter C_1 - C_8 -, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, speziell Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl, Alkoxycarbonyl, wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Isopropylloxycarbonyl und tert.-Butyloxycarbonyl sowie Trifluormethyl.
35

Bevorzugt stehen in den Verbindungen der Formel II die Reste R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 zusammen mit den Kohlenstoffatomen des
40 Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen. Wenn R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 für ein ankondensiertes, also anelliertes Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert und weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, $COOR^a$, Al-
45

koxycarbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthalinringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nichtanellierten Ring und/oder im anellierten Ring je 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Wenn R^1 und R^2 für ein ankondensiertes Ringsystem stehen, so stehen R^3 und R^4 vorzugsweise für Wasserstoff oder steht R^4 für Wasserstoff und R^3 für einen Substituenten, der ausgewählt ist unter C_1 - bis C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - bis C_4 -Alkyl, speziell Methyl, Ethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl.

10

Ist der Einsatz der Verbindungen der Formel I in einem wässrigen Hydroformylierungsmedium vorgesehen, so steht vorzugsweise wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 für eine polare (hydrophile) Gruppe, wobei dann in der Regel bei der Komplexbildung mit einem Gruppe-VIII-Metall wasserlösliche Komplexe resultieren. Bevorzugt sind die polaren Gruppen ausgewählt unter $COOR^a$, $COO-M^+$, SO_3R^a , SO_3-M^+ , NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3+X^-$, Alkylen- $NE^1E^2E^3+X^-$, OR^a , SR^a , $(CHR^bCH_2O)_xR^a$ oder $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^a$, worin R^a , E^1 , E^2 , E^3 , R^b , M^+ , X^- und x die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

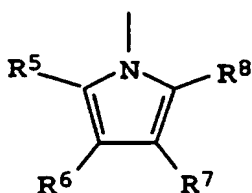
20

Nach einer bevorzugten Ausführungsform stehen B^1 , B^2 , B^3 und B^4 für Indolylreste. Dabei kann der Pyrrolring in 3-Position einen von Wasserstoff verschiedenen Substituenten, vorzugsweise einen C_1 - C_4 -Alkylrest, aufweisen.

25

Vorzugsweise sind die verbrückenden heteroaromatischen Gruppen B^5 und B^6 unabhängig voneinander ausgewählt unter Gruppen der allgemeinen Formel III

30



(III)

35

worin

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $WCOOR^a$, $WCOO-M^+$, $W(SO_3)R^a$, $W(SO_3)-M^+$, $WPO_3E^1E^2$, $W(PO_3)^2-(M^+)_2$, WNE^1E^2 , $W(NE^1E^2E^3)+X^-$, WOR^a , WSR^a , $(CHR^bCH_2O)_xR^a$, $(CH_2NE^1)_xR^a$, $(CH_2CH_2NE^1)_xR^a$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

45

worin

12

W für eine Einfachbindung oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

5 R^a , E^1 , E^2 , E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

10 M^+ für ein Kationäquivalent steht,

X^- für ein Anionäquivalent steht und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

15

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^5 und R^6 und/oder R^7 und R^8 zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

20

mit der Maßgabe, dass einer der Reste R^5 , R^6 , R^7 oder R^8 für eine chemische Bindung zu einer zweiwertigen verbrückenden Gruppe Y oder gemeinsam mit einer Gruppe Y für eine chemische Bindung steht, die die Reste B^5 und B^6 miteinander verbindet.

25

Erfindungsgemäß sind die Verbindungen der Formel III über das pyrrolische Stickstoffatom an ein Phosphoratom der Phosphorche-
latverbindungen gebunden. Des Weiteren steht einer der Reste R^5
bis R^8 für eine chemische Verbindung, also den Anknüpfungspunkt

30 der Verbindung der Formel III an eine verbrückende Gruppe Y, oder

im Falle, dass Y selbst für eine chemische Verbindung steht, an eine weitere Verbindung der Formel III. Sind zwei Verbindungen der Formel III direkt über eine chemische Bindung miteinander verbunden, so kann es sich um gleiche oder verschiedene Verbin-

35 dungen der Formel III handeln, und die Verbindungen der Formel III können über gleiche oder verschiedene Reste R^5 bis R^8 (d.h. gleiche oder verschiedene Positionen des Pyrrolringes) miteinander verbunden sein.

40 Bevorzugt steht in den Verbindungen der Formel III einer der Reste in 2-Position des Pyrrolrings (d. h. R^5 oder R^8) für eine chemische Bindung, also den Anknüpfungspunkt an die verbrückende Gruppe Y.

45 Bevorzugt stehen in den Verbindungen der Formel III einer, zwei oder drei der Reste R^5 , R^6 , R^7 und R^8 , die nicht für eine chemische Bindung stehen, für einen der zuvor genannten von Wasser-

13

stoff verschiedenen Substituenten. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel III, in denen die 2-Position für eine chemische Bindung und die 5-Position oder die 3-, 4-, 5-Positionen für einen von Wasserstoff verschiedenen Substituenten stehen.

5

Vorzugsweise sind die von Wasserstoff verschiedenen Substituenten R^5 bis R^8 unabhängig voneinander ausgewählt unter C_1 - C_8 -, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, speziell Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl, Alkoxycarbonyl, wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Isopro-

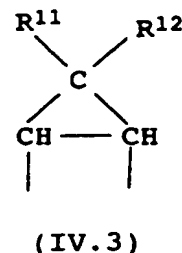
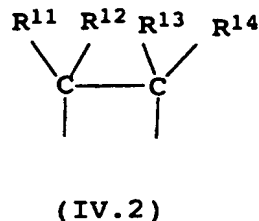
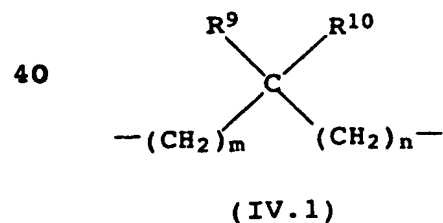
10 pyloxycarbonyl und tert.-Butyloxycarbonyl sowie Trifluormethyl.

Des Weiteren bevorzugt steht in den Verbindungen der Formel III einer der Reste in 2-Position des Pyrrolrings (R^5 oder R^8) für eine chemische Bindung und einer der Reste in 5-Position gemeinsam mit einem Rest in 4-Position (R^5 und R^6 und/oder R^7 und R^8) zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen. Bezüglich geeigneter und bevorzugter kondensierter Ringsysteme wird auf die vorherigen Ausführungen zu entsprechenden Resten R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 in Verbindungen der Formel II Bezug genommen. Vorzugsweise steht die Verbindung der Formel III dann für eine Indolylgruppe.

Ist der Einsatz der Verbindungen der Formel I in einem wässrigen Hydroformylierungsmedium vorgesehen, so steht vorzugsweise wenigstens einer der Reste R^5 , R^6 , R^7 und/oder R^8 für eine polare (hydrophile) Gruppe, wie zuvor für die Reste R^1 bis R^4 definiert, worauf hier Bezug genommen wird.

30 Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform steht die verbrückende Gruppe Y für eine chemische Bindung, d. h. in den Phosphorchelatverbindungen der allgemeinen Formel I sind die heteroaromatischen Gruppen B^5 und B^6 direkt miteinander verbunden.

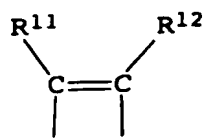
35 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die verbrückende Gruppe Y ausgewählt unter Gruppen der Formeln IV.1 bis IV.15



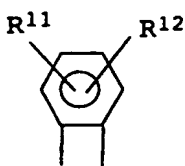
45

14

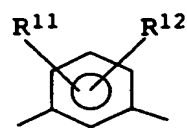
5



(IV.4)

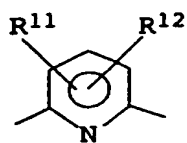


(IV.5)

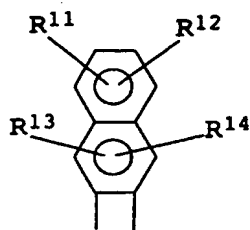


(IV.6)

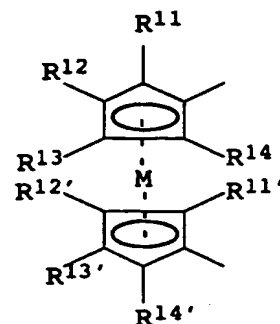
10



(IV.7)

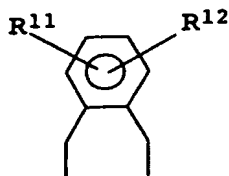


(IV.8)

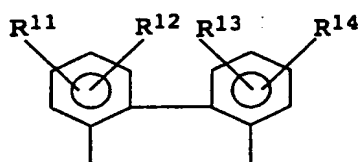


(IV.9)

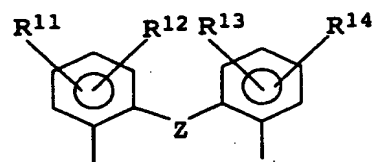
20



(IV.10)

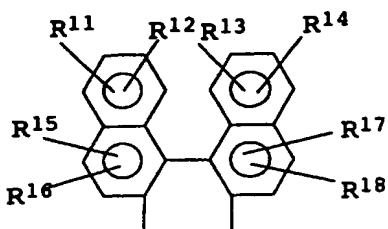


(IV.11)

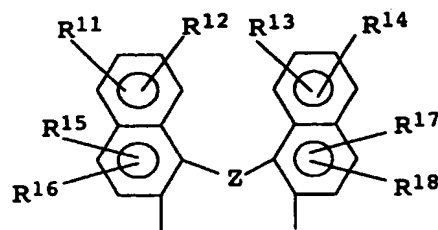


(IV.12)

25



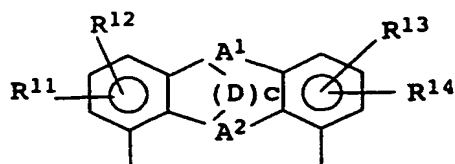
(IV.13)



(IV.14)

30

35



(IV.15)

40

worin

45 R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden

15

sind, auch für einen 3- bis 8-gliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen können, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist,

5

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , $R^{11'}$, $R^{12'}$, $R^{13'}$ und $R^{14'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E^4 und E^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

10

M für ein nullwertiges Übergangsmetall, insbesondere Fe, steht,

15

m und n beide für 0 oder beide für 1 stehen,

Z für O, S, NR^{19} oder $SiR^{19}R^{20}$ steht, wobei

20

R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

oder Z für eine C_1 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,

25

oder Z für eine C_2 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR^{19} oder $SiR^{19}R^{20}$ unterbrochen ist,

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, $SiR^{19}R^{20}$, NR^{19} oder

30

$CR^{21}R^{22}$ stehen, wobei

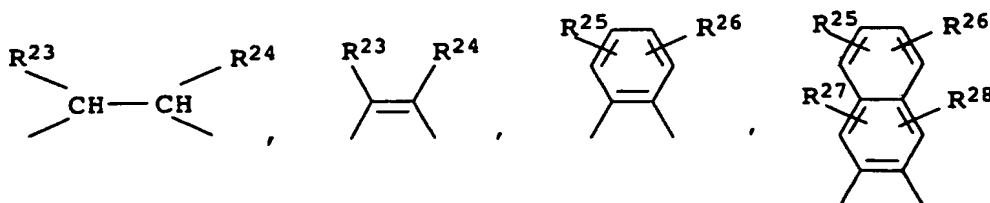
R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die

35

Gruppe R^{21} gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^{21} oder die Gruppe R^{22} gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^{22} eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

D eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen

40



45

ist, in denen

16

R²³ und R²⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C₃- bis C₄-Alkylenbrücke verbunden sind,

5

R²⁵, R²⁶, R²⁷ und R²⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵E⁶+X⁻, Acyl oder Nitro stehen, wobei X⁻ für ein Anionäquivalent steht, und

10

c 0 oder 1 ist.

Bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.1, worin R⁹ und R¹⁰ für Wasserstoff stehen und m und n beide für 0 stehen.

15

Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.1, worin R⁹ für C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy, oder Phenyl steht und worin R¹⁰ für Wasserstoff steht. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen m und n beide für 0.

20

Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Verbindung der Formel IV.1, worin R⁹ und R¹⁰ beide unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkylresten. Insbesondere stehen R⁹ und R¹⁰ dann beide für Methyl.

25

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.1, worin R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen 3- bis 8-gliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist. Vorzugsweise stehen in diesen Verbindungen m und n entweder beide für 0 oder beide für 1. Besonders bevorzugt stehen R⁹ und R¹⁰ gemeinsam für Cyclopentyl.

35

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.3, worin R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff und C₁-C₄-Alkylresten.

40

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.5, worin R¹¹ und R¹² für Wasserstoff stehen.

In den Formeln IV.6 und IV.7 stehen R¹¹ und R¹² vorzugsweise beide für Wasserstoff.

45

17

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.8, worin R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.9, worin M für Fe steht und R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , $R^{11'}$, $R^{12'}$, $R^{13'}$ und $R^{14'}$ für Wasserstoff stehen. Die beiden Cyclopentadienylringe des Metallocens IV.9 können in ekliptischer und gestaffelter Konformation vorliegen. Die Ebenen der Cyclopentadienylringe können, z.B. in Abhängigkeit vom Zentralmetall, parallel oder gegeneinander geneigt sein.

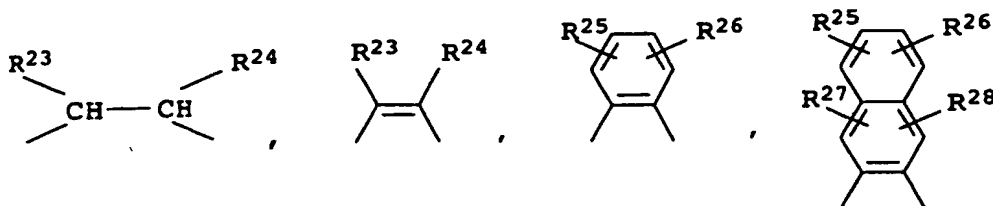
Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.11, worin R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.15.

In der Brückengruppe Y der Formel IV.15 können die Gruppen A^1 und A^2 im Allgemeinen unabhängig voneinander für O, S, $SiR^{19}R^{20}$, NR^{19} oder $CR^{21}R^{22}$ stehen, wobei die Substituenten R^{19} und R^{20} im Allgemeinen unabhängig voneinander die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl haben können, wohingegen die Gruppen R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^{21} gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^{21} oder die Gruppe R^{22} gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^{22} eine intramolekulare Brückengruppe D bilden können.

D ist eine zweibindige Brückengruppe, die im Allgemeinen ausgewählt ist aus den Gruppen

30



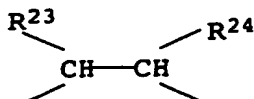
35

in denen R^{23} und R^{24} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C_3 - C_4 -Alkylen-Gruppe verbunden sind und R^{25} , R^{26} , R^{27} und R^{28} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, $COOH$, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- $NE^4E^5E^6X^-$, Aryl oder Nitro stehen können. Vorzugsweise stehen die Gruppen R^{23} und R^{24} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder Carboxylat und die Gruppen R^{25} , R^{26} , R^{27} und R^{28} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxylat, Sulfonat oder

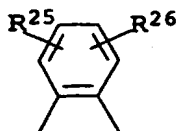
18

C₆-C₈-Aryl. Besonders bevorzugt stehen R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷ und R²⁸ für Wasserstoff. Für den Einsatz in einem wässrigen Reaktionsmedium sind solche Verbindungen bevorzugt, in denen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1 der Gruppen R²⁵, R²⁶, R²⁷ 5 und/oder R²⁸ für eine COO-M⁺, eine SO₃-M⁺ oder eine NE¹E²E³+X--Gruppe stehen, wobei M⁺ und X- die vorstehend genannte Bedeutung haben.

10 Besonders bevorzugte Brückengruppen D sind die Ethylengruppe



15 und die 1,2-Phenylengruppe



20

Wenn R²¹ mit einer weiteren Gruppe R²¹ oder R²² mit einer weiteren Gruppe R²² eine intramolekulare Brückengruppe D bildet, d. h. der Index c in diesem Falle gleich 1 ist, ergibt es sich zwangsläufig, dass sowohl A¹ als auch A² eine CR²¹R²²-Gruppe sind und die 25 Brückengruppe Y in diesem Falle ein Triptycen-artiges Kohlenstoffgerüst hat.

Bevorzugte Brückengruppen Y sind außer denen mit Triptycen-artigem Kohlenstoffgerüst solche, in denen der Index c für 0 steht 30 und die Gruppen A¹ und A² ausgewählt sind aus den Gruppen O, S und CR²¹R²², insbesondere unter O, S, der Methylengruppe (R²¹ = R²² = H), der Dimethylmethylengruppe (R²¹ = R²² = CH₃), der Di-n-propylmethylengruppe (R²¹ = R²² = n-Propyl) oder der Di-n-butylmethylengruppe (R²¹ = R²² = n-Butyl). Insbesondere sind solche Brücken- 35 gruppen Y bevorzugt, in denen A¹ von A² verschieden ist, wobei A¹ bevorzugt eine CR²¹R²²-Gruppe und A² bevorzugt eine O- oder S-Gruppe, besonders bevorzugt eine Oxagruppe O ist.

Besonders bevorzugte Brückengruppen Y der Formel IV.15 sind somit 40 solche, die aus einem Triptycen-artigen oder Xanthen-artigen (A¹:CR²¹R²², A²:O) Gerüst aufgebaut sind.

In der Formel IV.15 stehen die Substituenten R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ vorzugsweise für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocyclo- 45 alkyl, Aryl und Hetaryl. Bevorzugt stehen R¹¹ und R¹³ für Wasserstoff und R¹² und R¹⁴ für C₁-C₄-Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-

Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl.

Vorzugsweise stehen in der Formel IV.15 die Substituenten R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} alle für Wasserstoff.

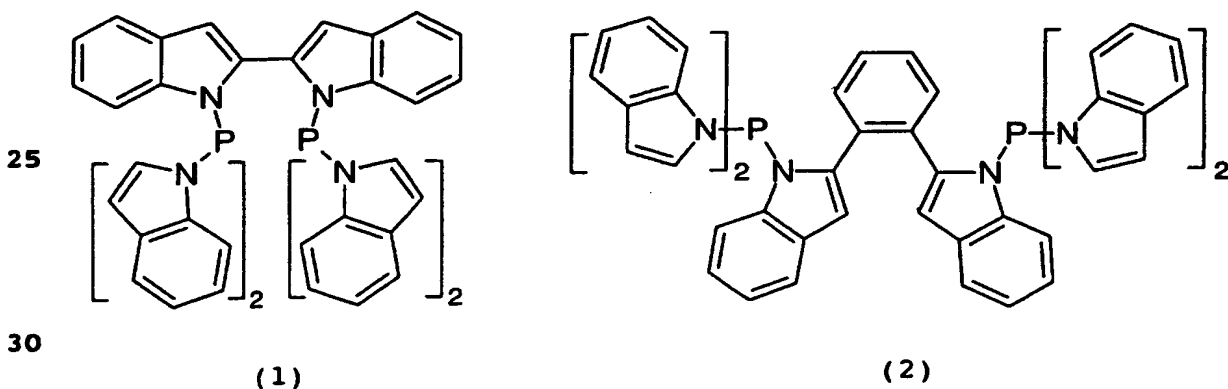
5

Wenn in der Formel IV.15 R^{11} und/oder R^{13} für ein ankondensiertes, also anelliertes, Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere

10 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, $COOR^a$, Alkoxycarbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthalinringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring insgesamt 1,
15 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf.

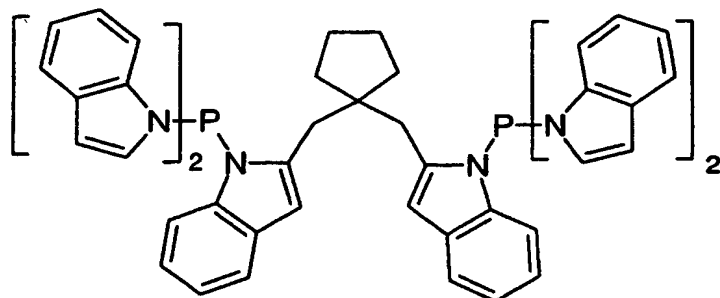
Lediglich zur Veranschaulichung erfindungsgemäßer Phosphorchelatverbindungen werden im Folgenden einige aufgelistet:

20

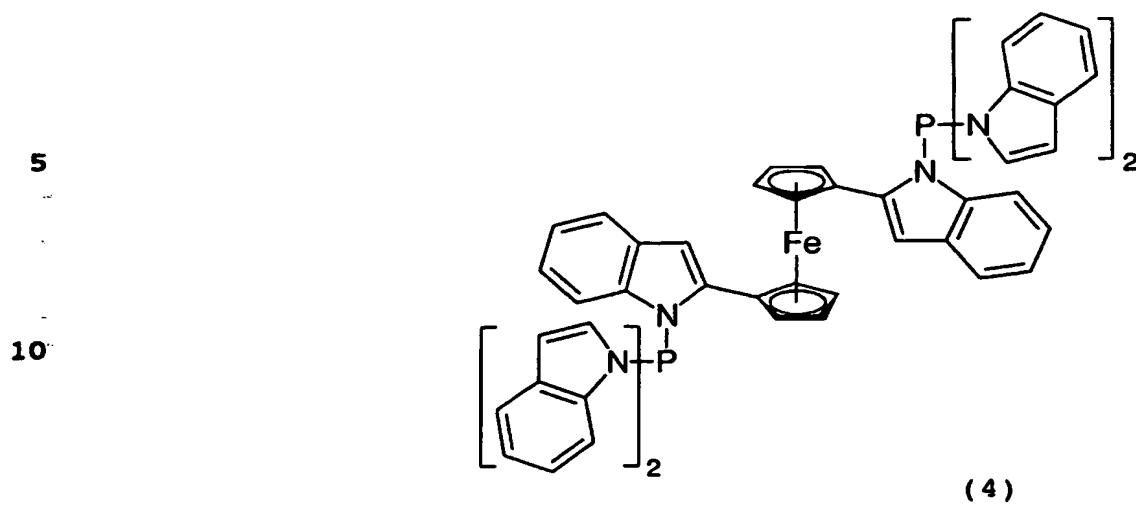


35

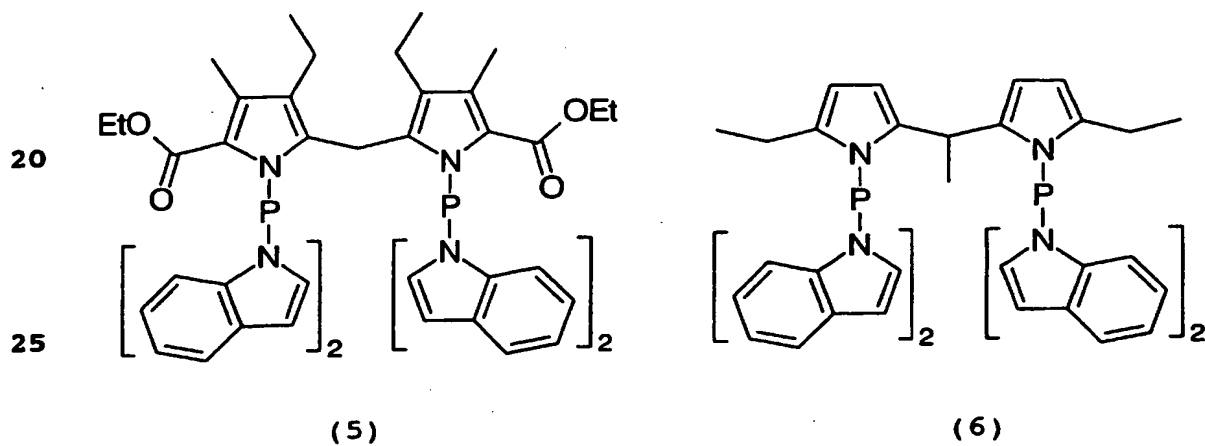
40



20

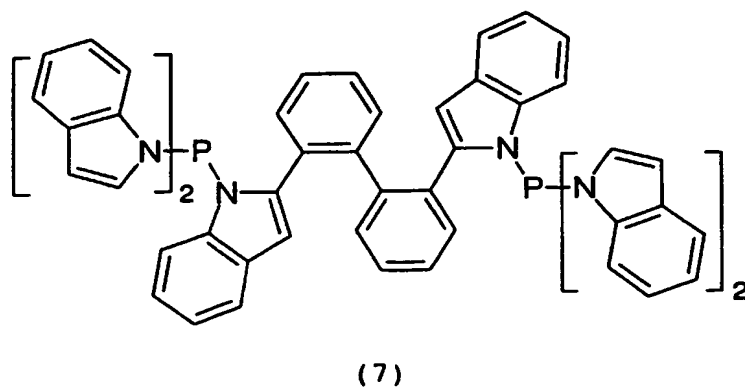


15



30

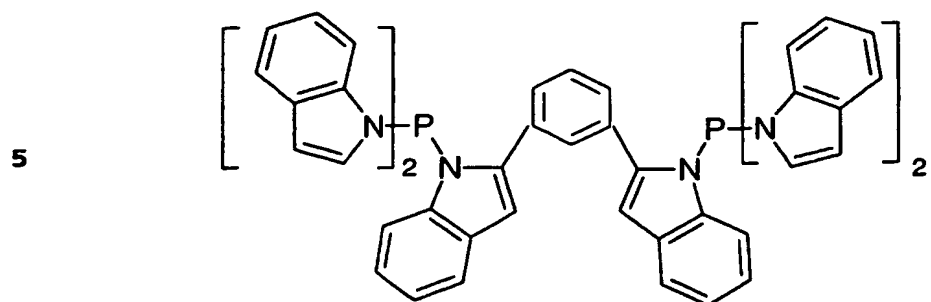
35



40

45

21



10

15

20

(9)

25

30

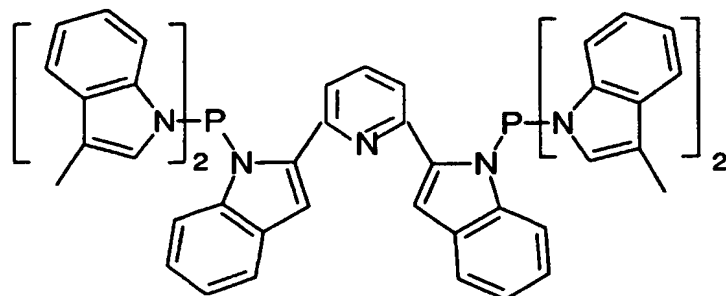
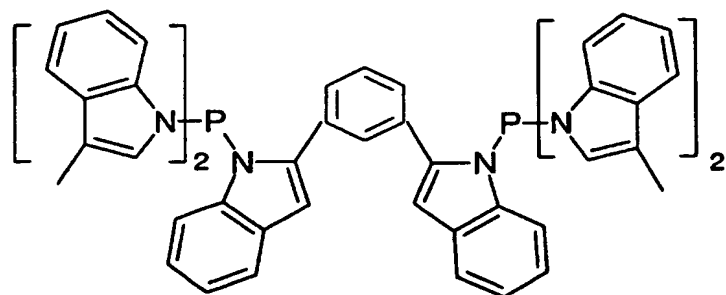
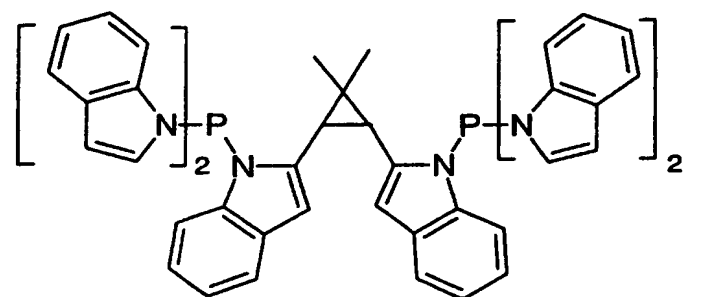
(10)

35

40

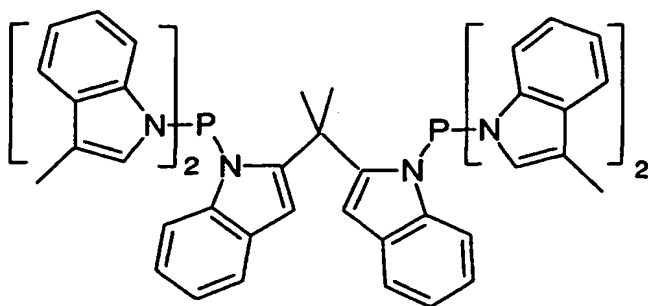
(11)

45



22

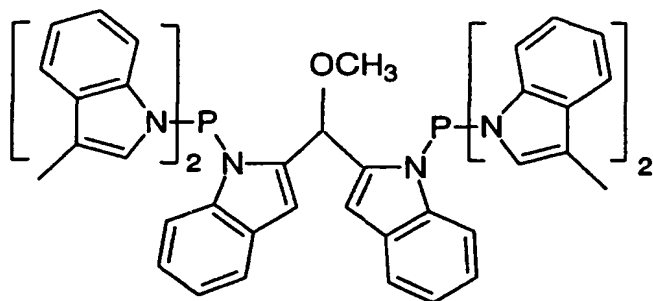
5



10

(12)

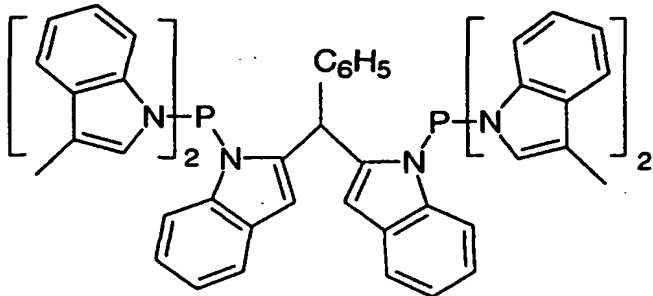
15



20

(13)

25



30

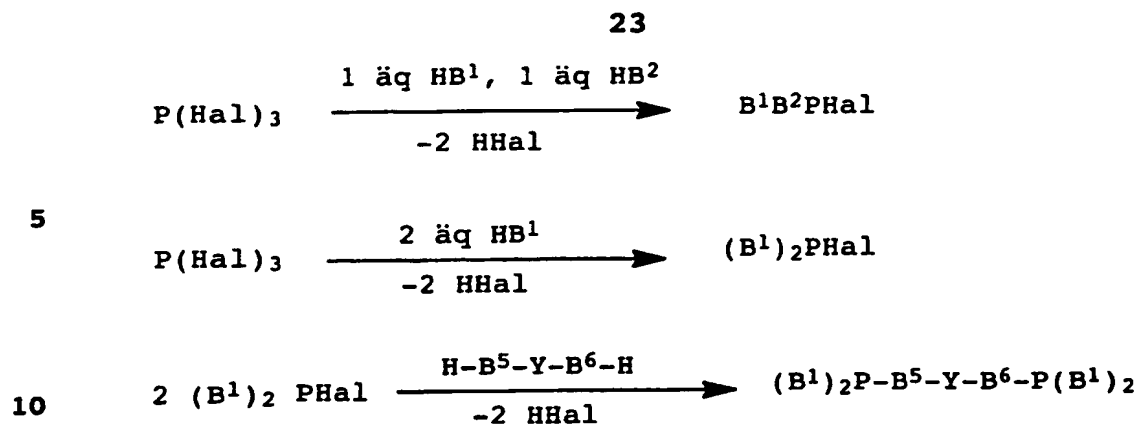
(14)

35

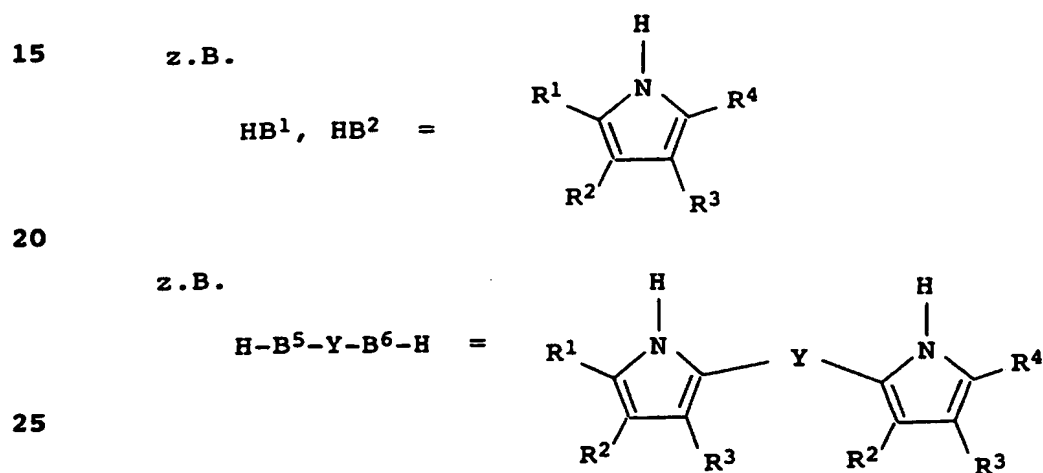
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phosphorchelatverbindungen der allgemeinen Formel I kann beispielsweise gemäß folgendem Schema erfolgen:

40

45



Hal = Cl, Br



Darin haben B¹, B², B⁵, B⁶, R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander die zuvor genannte Bedeutung.

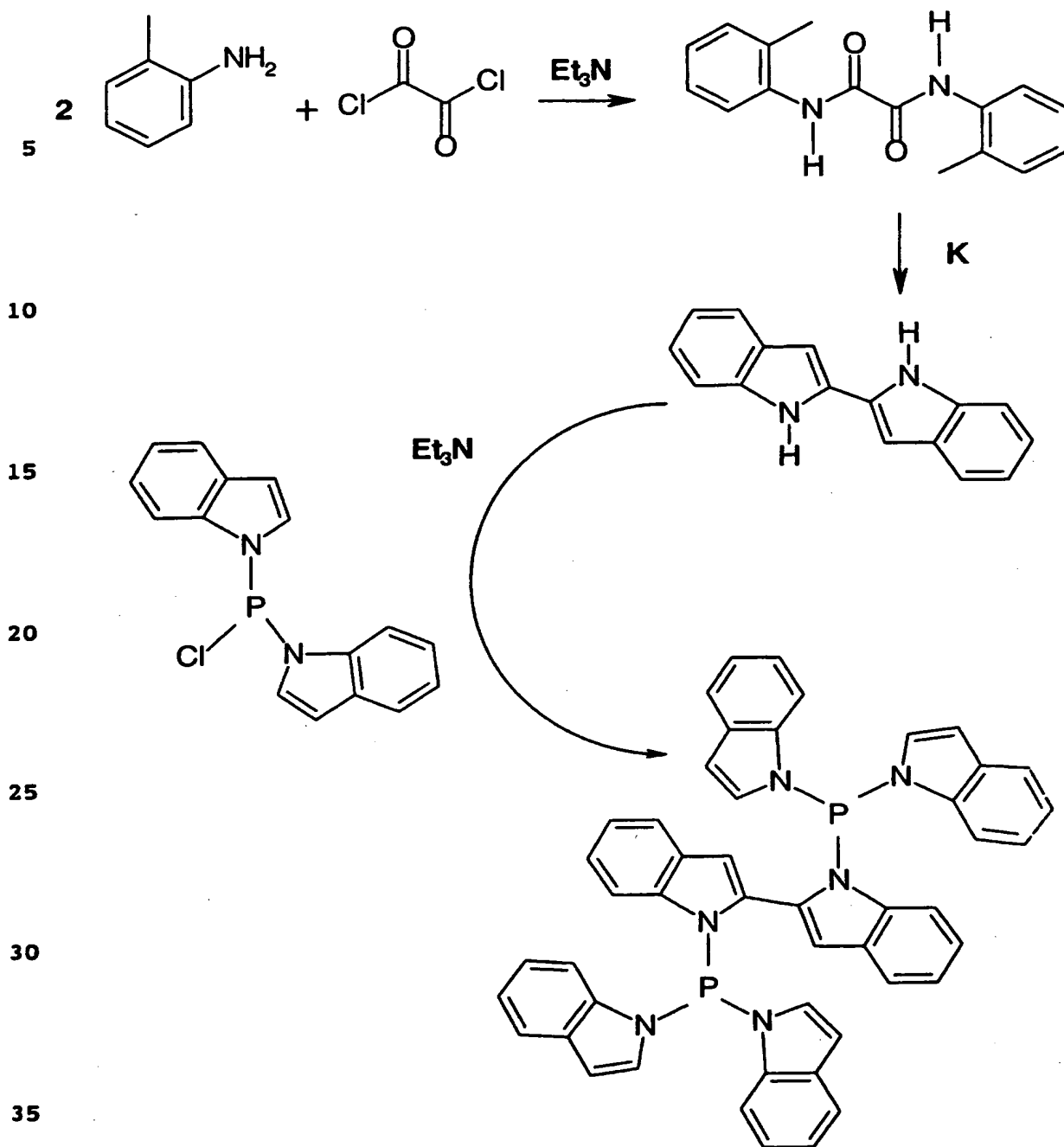
So kann beispielsweise die Herstellung von Phosphor-Chelatverbindungen mit Bis-Indolyl-Rückgrat ausgehend von Toluidinen nach folgendem Schema erfolgen:

35

40

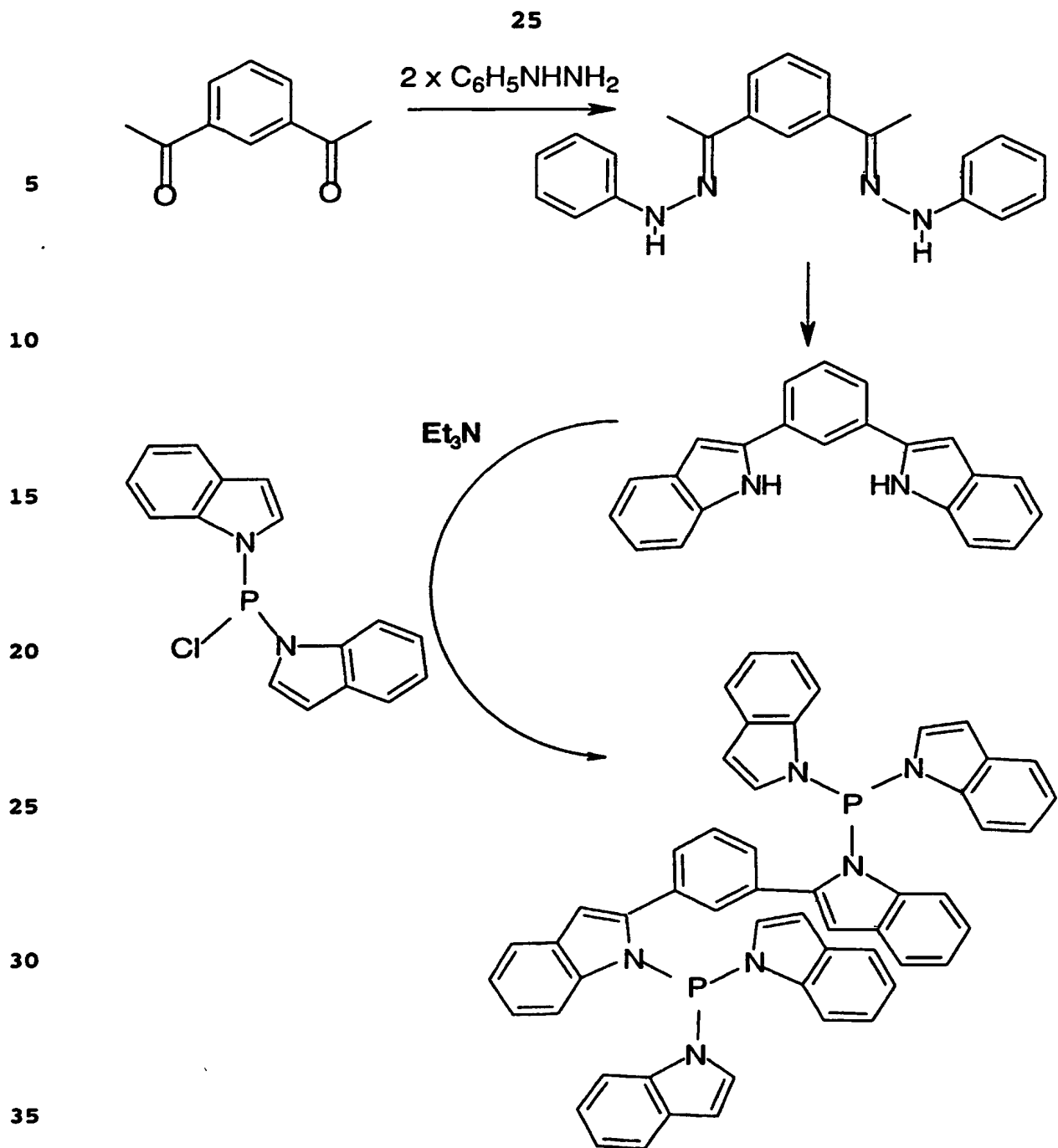
45

24



Derartige Synthesen werden beispielsweise in der GB 330,332 sowie von Madelung in Chem. Ber. 1912, 45, S. 1131ff beschrieben, wo-
40 rauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

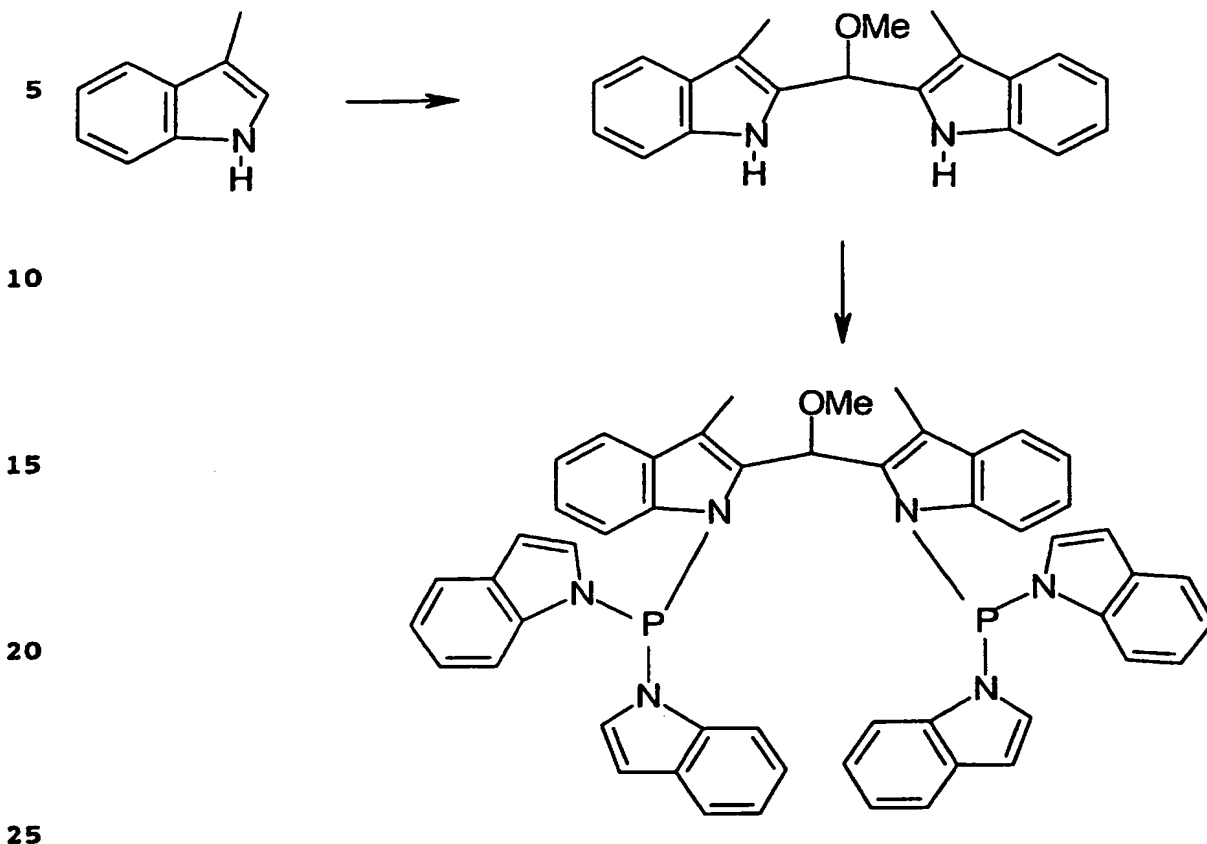
Die Herstellung von Phosphor-Chelatverbindungen mit Rückgraten, bei denen zwei Indolgruppen durch verschiedene verbrückende Gruppen Y miteinander verbunden sind, kann nach der Fischer-Indol-
45 Synthese ausgehend von Phenylhydrazon und den entsprechenden Diketonen erfolgen. Dies wird beispielhaft an folgendem Schema erläutert:



Derartige Synthesen sind beispielsweise in Houben-Weyl, Georg-Thieme Verlag Stuttgart, 1994, Heterarene I, Teil 2b, S. 716-735; Robinson, Chem. Rev. 1969, 69, S. 227-250 und Schöpf, Chem. Ber. 1954, 87, S. 455-463 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die Herstellung von Phosphor-Chelatverbindungen mit Rückgraten, bei denen zwei Indolgruppen durch verschiedene verbrückende Gruppen Y miteinander verbunden sind kann auch gemäß folgendem Schema

erfolgen:



Derartige Synthesen sind beispielsweise in Babu et al., Synthetic Commun. 30(9), 1609-1614 (2000); Dittmann, Arch. Pharm. 1985, 318, N4, S. 340-350 und Brieskorn, Arch. Pharm. 1979, 312 NO 12, S. 1046-1051 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I, wie zuvor definiert.

Die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren können einen oder mehrere der Verbindungen der allgemeinen Formel I als Liganden aufweisen. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden der allgemeinen Formel I können Sie noch wenigstens einen weiteren Liganden, der ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF₃, Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und

27

mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit- und Phosphitliganden aufweisen.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe um
5 Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Osmium oder Iridium und insbesondere um Cobalt, Rhodium, Ruthenium und Iridium.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_xM_y(CO)_zL_q$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für eine phosphorhaltige Verbindung der Formel I und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen. Vorzugsweise stehen z und q
10 unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus z und q steht bevorzugt für einen Wert von 2 bis 5. Dabei können die Komplexe gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen der zuvor beschriebenen weiteren Liganden aufweisen.

20 Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man z. B. wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gegebenenfalls wenigstens einen weiteren zusätzlichen Liganden und
25 gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.
35
40

Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die
45

Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

5

Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Cobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, und Lewis-Basen.

Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylole, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere Lösungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder Texanol™, Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilisierten Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methyl-ethylketon etc., eingesetzt werden. Ferner können als Lösungsmittel auch sogenannten "Ionic Liquids" verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Dialkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze wie die Tetra-n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die n-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetradecyl)phosphoniumsalze, z. B. die Tetrafluoroborate, Acetate, Tetrachloroaluminate, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

Weiterhin ist es möglich die Umsetzungen auch in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelsystemen, die neben Wasser ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel, beispielsweise einen Alkohol wie Metha-

nol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, ein Keton wie Aceton und Methylethylketon oder ein anderes Lösungsmittel enthalten. Zu diesem Zweck setzt man Liganden der Formel I ein, die mit polaren Gruppen, beispielsweise ionischen Gruppen wie SO_3Me , CO_2Me mit $\text{Me} = \text{Na}$, K oder NH_4 oder wie $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ modifiziert sind. Die Umsetzungen erfolgen dann im Sinne einer Zweiphasenkatalyse, wobei der Katalysator sich in der wässrigen Phase befindet und Einsatzstoffe und Produkte die organische Phase bilden. Auch die Umsetzung in den "Ionic Liquids" kann als Zweiphasenkatalyse ausgestaltet sein.

Das Molmengenverhältnis von phosphorhaltigem Ligand zu Metall der VIII. Nebengruppe liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1:1 bis 1000:1.

Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen z. B. Olefine, wie α -Olefine, interne geradkettige und interne verzweigte Olefine. Geeignete α -Olefine sind z. B. Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen etc.

Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - C_{20} -Olefine, wie 2-Methyl-2-Buten, 2-Methyl-2-Penten, 3-Methyl-2-Penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, interne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, verzweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc.

Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin C_5 - C_8 -Cycloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten und deren Derivate, wie z. B. deren C_1 - C_{20} -Alkylderivate mit 1 bis 5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol, 4-Isobutylstyrol etc. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren, deren Ester, Halbester und Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäuremethylester, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Acrylnitril, Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether etc., C_1 - C_{20} -Alkenole, -Alkendiole und -Alkadienole, wie 2,7-Octadienol-1. Geeignete Substrate sind weiterhin Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Dazu zählen z. B. 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Hepta-

30

dien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien sowie Butadienhomo- und -copolymere.

Bevorzugt ist die zur Hydroformylierung eingesetzte ungesättigte Verbindung ausgewählt unter internen linearen Olefinen und Olefingemischen, die wenigstens ein internes lineares Olefin enthalten. Geeignete lineare (geradkettige) interne Olefine sind vorzugsweise C₄-C₂₀-Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc. und Mischungen davon.

Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren ein großtechnisch zugängliches Olefingemisch eingesetzt, das insbesondere wenigstens ein internes lineares Olefin enthält. Dazu zählen z. B. die durch gezielte Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart von Alkylaluminiumkatalysatoren erhaltenen Ziegler-Olefine. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um unverzweigte Olefine mit endständiger Doppelbindung und gerader Kohlenstoffatomanzahl. Dazu zählen weiterhin die durch Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart verschiedener Katalysatorsysteme erhaltenen Olefine, z. B. die in Gegenwart von Alkylaluminiumchlorid/Titantetrachlorid-Katalysatoren erhaltenen, überwiegend linearen α -Olefine und die in Gegenwart von Nickel-Phosphinkomplex-Katalysatoren nach dem Shell Higher Olefin Process (SHOP) erhaltenen α -Olefine. Geeignete technisch zugängliche Olefingemische werden weiterhin bei der Paraffin-Dehydrierung entsprechender Erdölfraktionen, z. B. der sog. Petroleum- oder Dieselölfraktionen, erhalten. Zur Überführung von Paraffinen, vorwiegend von n-Paraffinen in Olefine, werden im Wesentlichen drei Verfahren eingesetzt:

30

- thermisches Cracken (Steamcracken),
- katalytisches Dehydrieren und
- chemisches Dehydrieren durch Chlorieren und Dehydrochlorieren.

35

Dabei führt das thermische Cracken überwiegend zu α -Olefinen, während die anderen Varianten Olefingemische ergeben, die im Allgemeinen auch größere Anteile an Olefinen mit innenständiger Doppelbindung aufweisen. Geeignete Olefingemische sind weiterhin die bei Metathese- bzw. Telomerisationsreaktionen erhaltenen Olefine. Dazu zählen z. B. die Olefine aus dem Phillips-Triolefin-Prozess, einem modifizierten SHOP-Prozess aus Ethylen-Oligomerisierung, Doppelbindungs-Isomerisierung und anschließender Metathese (Ethenolyse).

45

Geeignete in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren einsetzbare technische Olefingemische sind weiterhin ausgewählt unter Dibutenen, Tributenen, Tetrabutenen, Dipropenen, Tripropenen, Tetrapropenen, Mischungen von Butenisomeren, insbesondere 5 Raffinat II, Dihexenen, Dimeren und Oligomeren aus dem Dimersol®-Prozess von IFP, Octolprozess® von Hüls, Polygasprozess etc.

Bevorzugt ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Hydroformylierungskatalysator in situ hergestellt wird, wobei 10 man mindestens eine Verbindung der Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen zur Reaktion bringt.

15 Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der 20 technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen 25 Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

30 Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 70:30, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Insbesondere bevorzugt wird ein mola- 35 res Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1:1 eingesetzt.

Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 180 °C, bevorzugt etwa 50 40 bis 150 °C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 300 bar. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des 45 eingesetzten erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von phosphorhaltigen Verbindungen eine Um-

setzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar.

Die erfindungsgemäß eingesetzten und die erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.

- 10 Die zuvor beschriebenen, erfindungsgemäßen Katalysatoren, die chirale Verbindungen der allgemeinen Formel I umfassen, eignen sich zur enantioselektiven Hydroformylierung.

Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch in geeigneter Weise, z. B. durch Anbindung über als Ankergruppen geeignete funktionelle Gruppen, Adsorption, Pfropfung, etc. an einen geeigneten Träger, z. B. aus Glas, Kieselgel, Kunstharzen etc., immobilisiert werden. Sie eignen sich dann auch für einen Einsatz als Festphasenkatalysatoren.

20

Die Hydroformylierungsaktivität von Katalysatoren auf Basis von Liganden der Formel I ist überraschenderweise in der Regel höher als die Isomerisierungsaktivität bezüglich der Bildung mittständiger Doppelbindungen. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen und die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren bei der Hydroformylierung von α -Olefinen eine hohe Selektivität zugunsten der α -Aldehyde bzw. -Alkohole. Zudem werden im Allgemeinen auch bei der Hydroformylierung von internen linearen Olefinen (isomerisierende Hydroformylierung) gute Ausbeuten an α -Aldehyden bzw. -Alkoholen und insbesondere auch an n-Aldehyden bzw. -Alkoholen erhalten. Weiterhin weisen diese Katalysatoren im Allgemeinen eine hohe Stabilität unter den Hydroformylierungsbedingungen auf, so dass mit Ihnen in der Regel längere Katalysatorstandzeiten erzielt werden, als mit aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren auf Basis herkömmlicher Chelatliganden. Vorteilhafter Weise zeigen die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren weiterhin eine hohe Aktivität, so dass in der Regel die entsprechenden Aldehyde, bzw. Alkohole in guten Ausbeuten erhalten werden. Bei der Hydroformylierung von α -Olefinen sowie von innenständigen, linearen Olefinen zeigen Sie zudem eine sehr geringe Selektivität zum Hydrierprodukt des eingesetzten Olefins.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, bei dem man

45

33

- a) Buten oder ein Buten enthaltendes C₄-Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart eines Katalysators, wie zuvor definiert, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Erhalt eines n-Valeraldehyd enthaltenden Hydroformylierungsprodukts hydroformyliert,
- 5 b) gegebenenfalls das Hydroformylierungsprodukt einer Auftrennung unter Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzieht,
- 10 c) das in Schritt a) erhaltene Hydroformylierungsprodukt oder die in Schritt b) erhaltene an n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion einer Aldolkondensation unterzieht,
- d) die Produkte der Aldolkondensation mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen hydriert, und
- 15 e) gegebenenfalls die Hydrierprodukte einer Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion unterzieht.

20

a) Hydroformylierung

Als Einsatzmaterial für die Hydroformylierung eignet sich sowohl im Wesentlichen reines 1-Buten als auch Gemische von 1-Buten mit

25 2-Buten und technisch erhältliche C₄-Kohlenwasserstoffströme, die 1-Buten und/oder 2 Buten enthalten. Vorzugsweise eignen sich C₄-Schnitte, die in großen Mengen aus FCC-Anlagen und aus Steamcrackern zur Verfügung stehen. Diese bestehen im Wesentlichen aus einem Gemisch der isomeren Butene und Butan.

30

Als Einsatzmaterial geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten z. B. 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 90 Mol-% Butene und 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Mol-% Butane. Vorzugsweise umfasst die Butenfraktion 40 bis 60 Mol-% 1-Buten, 20 bis 30 Mol-% 2-Buten

35 und weniger als 5 Mol-%, insbesondere weniger als 3 Mol-% Isobuten (bezogen auf die Butenfraktion). Als besonders bevorzugter Einsatzstoff wird das sogenannte Raffinat II verwendet, bei dem es sich um ein Isobuten-abgereicherten C₄-Schnitt aus einer FCC-Anlage oder einen Steamcracker handelt.

40

Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis der erfindungsgemäß eingesetzten Phosphorchelatverbindungen als Liganden weisen vorteilhafterweise eine hohe n-Selektivität, auch beim Einsatz von 2-Buten und 2-butenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen als Ein-

45 satzmaterial auf. Somit können in dem erfindungsgemäßen Verfahren

auch solche Einsatzstoffe wirtschaftlich eingesetzt werden, da der angestrebte n-Valeraldehyd in guten Ausbeuten resultiert.

b) Auftrennung

5

Nach einer geeigneten Verfahrensvariante wird die in Schritt a) nach Abtrennung des Katalysatorsystems erhaltene produktangereicherte Fraktion einer weiteren Auftrennung zum Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzogen. Die Auftrennung des Hydroformylierungsprodukts in eine n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion und eine n-Valeraldehyd abgereicherte Fraktion erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Bevorzugt ist die Destillation unter Einsatz bekannter Trennapparaturen, wie Destillationskolonnen, z. B. Bodenkolonnen, die gegebenenfalls mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Ventilen etc. ausgerüstet sein können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer etc.

c) Aldolkondensation

20

Zwei Moleküle C₅-Aldehyd können zu α,β -ungesättigten C₁₀-Aldehyden kondensiert werden. Die Aldolkondensation erfolgt auf an sich bekannte Weise z. B. durch Einwirkung einer wässrigen Base, wie Natronlauge oder Kalilauge. Alternativ kann auch ein heterogener basischer Katalysator, wie Magnesium- und/oder Aluminiumoxid, verwendet werden (vgl. z. B. die EP-A 792 862). Dabei resultiert bei der Kondensation von zwei Molekülen n-Valeraldehyd 2-Propyl-2-heptenal. Sofern das in Schritt a) bzw. nach der Auftrennung in Schritt b) erhaltene Hydroformylierungsprodukt noch weitere C₅-Aldehyde, wie 2-Methylbutanal und gegebenenfalls 2,2-Dimethylpropanal aufweist, so untergehen diese ebenfalls eine Aldolkondensation, wobei dann die Kondensationsprodukte aller möglichen Aldehydkombinationen resultieren, beispielsweise 2-Propyl-4-methyl-2-hexenal. Ein Anteil dieser Kondensationsprodukte, z. B. von bis zu 30 Gew.-%, steht einer vorteilhaften Weiterverarbeitung zu als Weichmacheralkoholen geeigneten 2-Propylheptanol-haltigen C₁₀-Alkoholgemischen nicht entgegen.

d) Hydrierung

40

Die Produkte der Aldolkondensation können mit Wasserstoff katalytisch zu C₁₀-Alkoholen, wie insbesondere 2-Propylheptanol, hydriert werden.

Für die Hydrierung der C₁₀-Aldehyde zu den C₁₀-Alkoholen sind prinzipiell auch die Katalysatoren der Hydroformylierung zumeist bei höherer Temperatur geeignet; im Allgemeinen werden jedoch se-

lektivere Hydrierkatalysatoren vorgezogen, die in einer separaten Hydrierstufe eingesetzt werden. Geeignete Hydrierkatalysatoren sind im Allgemeinen Übergangsmetalle, wie z. B. Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru usw. oder deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität auf Trägern, wie z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgur usw. aufgebracht werden können. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität können Fe, Co und bevorzugt Ni, auch in Form der Raney-Katalysatoren, als Metallschwamm mit einer sehr großen Oberfläche verwendet werden. Die Hydrierung der C₁₀-Aldehyde erfolgt in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators, vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Vorzugsweise liegt die Hydriertemperatur bei etwa 80 bis 250 °C, bevorzugt liegt der Druck bei etwa 50 bis 350 bar.

Das rohe Hydrierungsprodukt kann nach üblichen Verfahren, z. B. durch Destillation, zu den C₁₀-Alkoholen aufgearbeitet werden.

e) Auftrennung

Gewünschtenfalls können die Hydrierprodukte einer weiteren Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion und einer an 2-Propylheptanol abgereicherten Fraktion unterzogen werden. Diese Auftrennung kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z. B. durch Destillation, erfolgen.

Hydroformylierungskatalysatoren, die einen Komplex wenigstens eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems aufweisen, der als Liganden mindestens eine Chelatphosphorverbindung der allgemeinen Formel I aufweist, eignen sich in vorteilhafter Weise für den Einsatz in einem Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol. Dabei weisen die Katalysatoren eine hohe n-Selektivität auf, so dass sowohl beim Einsatz von im Wesentlichen reinem 1-Buten als auch beim Einsatz von 1-Buten/2-Buten-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen, wie beispielsweise C₄-Schnitten eine gute Ausbeute an n-Valeraldehyd erhalten wird. Des Weiteren eignen sich die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren auch zur Doppelbindungsisomerisierung von einer innenständigen auf eine endständige Position, so dass auch beim Einsatz von 2-Buten und höhere Konzentrationen an 2-Buten-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen n-Valeraldehyd in guten Ausbeuten erhalten wird. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren auf Basis von Heteroaromaten im Wesentlichen keine Zersetzung unter den Hydroformylierungsbedingungen, d. h. in Anwesenheit von Aldehyden. Vorteilhafterweise werden auch in Gegenwart von Luftsauerstoff und/oder Licht und/oder Säuren und/oder bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen, wie bis zu etwa 150 °C, im Wesentlichen

36

keine Zersetzungsprodukte gebildet, so dass auf den Einsatz aufwendiger Maßnahmen zur Stabilisierung des eingesetzten Hydroformylierungskatalysators, insbesondere bei der Aufarbeitung, verzichtet werden kann.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Katalysatoren, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I, wie zuvor beschrieben, zur Hydroformylierung, Hydrocyanierung, Carbonylierung und zur Hydrierung.

Die Hydrocyanierung von Olefinen ist ein weiteres Einsatzgebiet für die erfindungsgemäßen Katalysatoren. Auch die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren umfassen Komplexe eines Metalls der VIII. Nebengruppe, insbesondere Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, bevorzugt Nickel, Palladium und Platin und ganz besonders bevorzugt Nickel. In der Regel liegt das Metall im erfindungsgemäßen Metallkomplex nullwertig vor. Die Herstellung der Metallkomplexe kann, wie bereits für den Einsatz als Hydroformylierungskatalysatoren zuvor beschrieben, erfolgen. Gleiches gilt für die in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren.

Ein zur Herstellung eines Hydrocyanierungskatalysators geeigneter Nickelkomplex ist z. B. Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).

Gegebenenfalls können die Hydrocyanierungskatalysatoren, analog zu dem bei den Hydroformylierungskatalysatoren beschriebenen Verfahren, in situ hergestellt werden.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilen durch katalytische Hydrocyanierung, in dem die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt. Geeignete Olefine für die Hydrocyanierung sind allgemein die zuvor als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung genannten Olefine. Eine spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von 1,3-Butadien oder 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen und die Isomerisierung/Weiterreaktion zu gesättigten C₆-Dinitrilen, vorzugsweise Adipodinitril in Gegenwart mindestens eines erfindungsgemäßen Katalysators. Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffgemischen zur Herstellung von monoolefinischer C₅-Mononitrilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadiengehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens

25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung
5 von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C₄-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40 % auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile
10 von im Allgemeinen bis zu 5 % an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.
15

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich vorteilhaft zur Hydrocyanierung solcher olefinhaltiger, insbesondere 1,3-Butadien-haltiger Kohlenwasserstoffgemische einsetzen, in der Regel
20 auch ohne vorherige destillative Aufreinigung des Kohlenwasserstoffgemischs. Möglicherweise enthaltene, die Effektivität der Katalysatoren beeinträchtigende Olefine, wie z. B. Alkine oder Cumulene, können gegebenenfalls vor der Hydrocyanierung durch selektive Hydrierung aus dem Kohlenwasserstoffgemisch entfernt werden.
25 Geeignete Verfahren zur selektiven Hydrierung sind dem Fachmann bekannt.

Die erfindungsgemäße Hydrocyanierung kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt
30 und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselkaskade oder ein Rohrreaktor verwendet.
35 Geeignete, gegebenenfalls druckfeste Reaktoren für die semikontinuierliche oder kontinuierliche Ausführung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav
40 verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

Die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der
45 Hydrocyanierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydrocyanierung eingesetzt werden.

38

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Carbonylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und wenigstens einer Verbindung mit einer nucleophilen Gruppe in Gegenwart eines Carbonylierungskatalysators, in dem man als Carbonylierungskatalysator einen Katalysator auf Basis eines Liganden der allgemeinen Formel I einsetzt.

Auch die erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren umfassen Komplexe eines Metalls der VIII. Nebengruppe, bevorzugt Nickel, Cobalt, Eisen, Ruthenium, Rhodium und Palladium, insbesondere Palladium. Die Herstellung der Metallkomplexe kann wie bereits zuvor bei den Hydroformylierungskatalysatoren und Hydrocyanierungskatalysatoren beschrieben erfolgen. Gleiches gilt für die in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren.

Geeignete Olefine für die Carbonylierung sind die allgemein zuvor als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung und Hydrocyanierung genannten Olefine.

Vorzugsweise sind die Verbindungen mit einer nucleophilen Gruppe, ausgewählt unter Wasser, Alkoholen, Thiolen, Carbonsäureestern, primären und sekundären Aminen.

Eine bevorzugte Carbonylierungsreaktion ist die Überführung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasser zu Carbonsäuren (Hydrocarboxylierung). Dazu zählt insbesondere die Umsetzung von Ethylen mit Kohlenmonoxid und Wasser zu Propionsäure.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

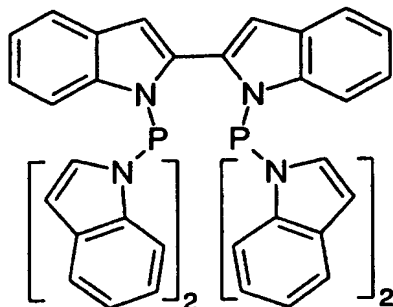
Beispiele

Beispiel 1: Synthese von Ligand I

40

45

39



Ligand I

a) Synthese von Bisindolyl:

- 15 Unter Stickstoff wurden 120 ml THF vorgelegt und 37 ml (425 mmol) Oxalylchlorid zugetropft. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde in 1 h eine Lösung von 90 g (840 mmol) o-Toluidin und 117 ml (840 mmol) Triethylamin in 190 ml THF zugetropft. Es wurde 2 h bei 0 °C gerührt, dann ließ man auf Raumtemperatur unter Rühren erwärmen.
- 20 Vorsichtig wurden ca. 600 ml Wasser, dann 900 ml Ethylacetat zugegeben und auf 100 °C erwärmt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Petrolether gewaschen. Ausbeute: 65 %.

- Zu 600 ml tert.-Butanol wurden unter Rühren 33,5 g (859 mmol) Kalium gegeben und bei 50 °C 4 h gerührt, bis das Kalium vollständig umgesetzt war. Anschließend wurden 46 g (172 mmol) N,N-Bis-o-tolylloxamid zugegeben. Im Sandbad wurde erhitzt, bei 88 °C destillierte das tert.-Butanol vollständig ab. Als das Solvens entfernt war, stieg die Temperatur auf 190 °C und ein weißer voluminöser
- 30 Feststoff sublimierte ab. Die Reaktionstemperatur stieg danach auf 300 °C an und wurde über 1 h gehalten. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Vorsichtig wurden 300 ml Wasser zugegeben. Der Feststoff wurde abgesaugt und mit 200 ml Ethanol unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der Feststoff abgesaugt,
- 35 mit Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 50 %.

b) Synthese von Ligand I

- 8,8 g (38 mmol) Bisindolyl wurden bei -78 °C in 250 ml THF vorgelegt. Danach wurden zunächst 10,4 g (76 mmol) PCl₃ und dann 16 g (160 mmol) Triethylamin zugegeben. 17,8 g (152 mmol) Indol und 16 g (160 mmol) Triethylamin wurden in 100 ml THF gelöst und bei -75 °C zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Triethylaminhydrochlorid abfiltriert, das THF vom Filtrat im Vakuum entfernt und der Rückstand mit einer Mischung aus Hexan/Methanol (90:10) gerührt.
- 40
- 45

40

Der dabei entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Ausbeute: 80 %. (^{31}P -NMR: 57 ppm).

Beispiel 2: Hydroformylierung eines Buten-/Butangemischs mit
5 Ligand I

5,1 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 150 mg Ligand I (100 ppm Rh, L:M = 10:1) wurden separat eingewogen, in je 7,5 g THF gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) begast. Nach 10 30 min. wurde entspannt, dann wurden 5,3 g Buten-/Butangemisch (45 % 1-Buten, 40 % 2-Buten, 15 % Butane) zugepresst und 4 h bei 120 °C und 17 bar hydroformyliert ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$). Der Umsatz an Butenen betrug 58 %, die Aldehydselektivität 92 % und die Linearität 70 %.

15

20

25

30

35

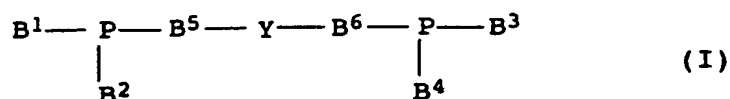
40

45

Patentansprüche

1. Phosphorchelatverbindungen der allgemeinen Formel I

5



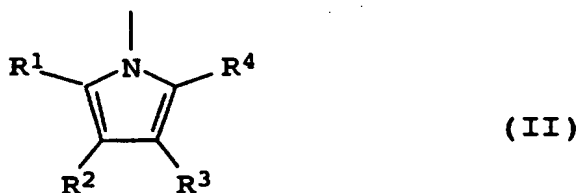
10 worin

15 B^1 , B^2 , B^3 , B^4 , B^5 und B^6 unabhängig voneinander für eine heteroaromatische Gruppe stehen, die wenigstens einen aromatischen Ring mit einem an das Phosphoratom gebundenen Ringstickstoffatom aufweist, und

Y für eine chemische Bindung oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht.

20 2. Verbindungen nach Anspruch 1, wobei B^1 , B^2 , B^3 und B^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der allgemeinen Formel II

25



30 worin

35 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, WCOOR^a , WCOO-M^+ , $\text{W(SO}_3\text{)R}^a$, $\text{W(SO}_3\text{)-M}^+$, $\text{WPO}_3\text{E}^1\text{E}^2$, $\text{W(PO}_3\text{)}^2\text{-(M}^+)_2$, WNE^1E^2 , $\text{W(NE}^1\text{E}^2\text{E}^3\text{)}^+\text{X}^-$, WOR^a , WSR^a , $(\text{CHR}^b\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}^a$, $(\text{CH}_2\text{NE}^1)_x\text{R}^a$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NE}^1)_x\text{R}^a$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

40

W für eine Einfachbindung oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

45

R^a , E^1 , E^2 , E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

5 R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

X^- für ein Anionäquivalent steht und

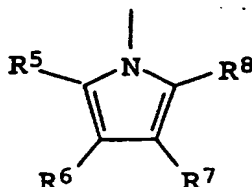
10

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können.

15

3. Verbindungen nach Anspruch 1, wobei B^5 und B^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der allgemeinen Formel
 20 III



(III)

25

worin

30

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $WCOOR^a$, $WCOO-M^+$, $W(SO_3)R^a$, $W(SO_3)-M^+$, $WPO_3E^1E^2$, $W(PO_3)^{2-}(M^+)_2$, WNE^1E^2 , $W(NE^1E^2E^3)+X^-$, WOR^a , WSR^a , $(CHR^bCH_2O)_xR^a$, $(CH_2NE^1)_xR^a$, $(CH_2CH_2NE^1)_xR^a$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

35

worin

40

W für eine Einfachbindung oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

R^a , E^1 , E^2 , E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

45

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

43

M⁺ für ein Kationäquivalent steht,

X⁻ für ein Anionäquivalent steht und

5 x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

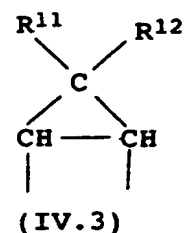
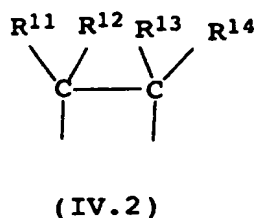
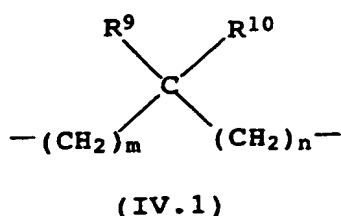
wobei jeweils zwei benachbarte Reste R⁵ und R⁶ und/oder R⁷ und R⁸ zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit
10 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

mit der Maßgabe, dass einer der Reste R⁵, R⁶, R⁷ oder R⁸ für eine chemische Bindung zu einer zweiwertigen verbrückenden Gruppe Y oder gemeinsam mit einer Gruppe Y für eine chemische
15 Bindung steht, die die Reste B⁵ und B⁶ miteinander verbindet.

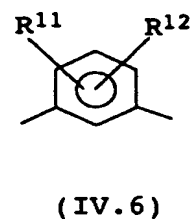
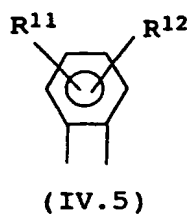
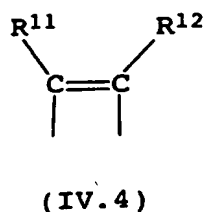
4. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die verbrückende Gruppe Y ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln IV.1 bis IV.15

20

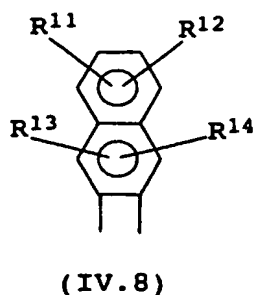
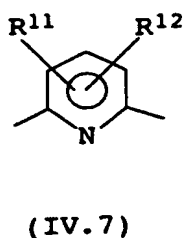
25



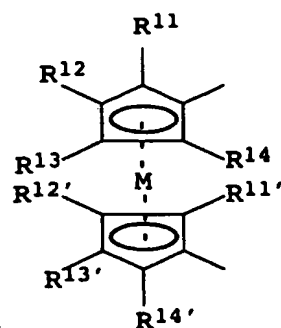
30



35

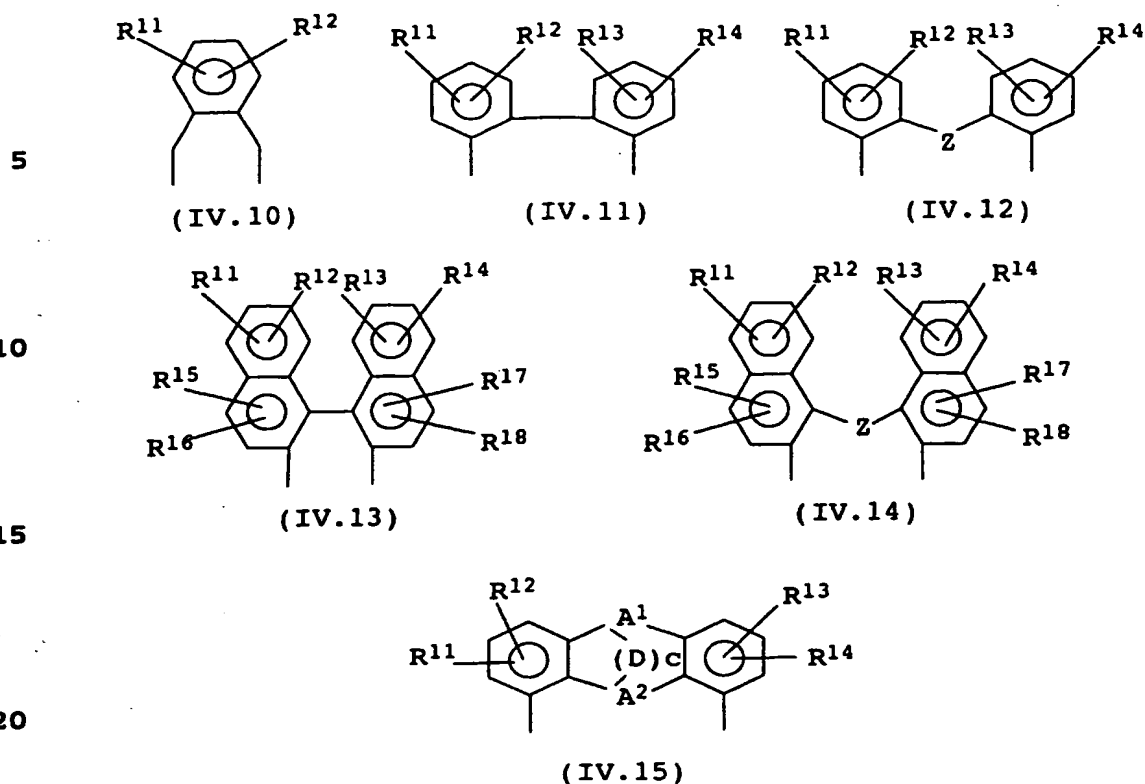


(IV.9)



45

44



worin

25 R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, auch für einen 3- bis 8-gliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen können, der gegebenenfalls zusätzlich ein-,
 30 zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist,

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , $R^{11'}$, $R^{12'}$, $R^{13'}$ und $R^{14'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E^4 und E^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

40

M für ein nullwertiges Übergangsmetall, insbesondere Fe, steht,

m und n beide für 0 oder beide für 1 stehen,

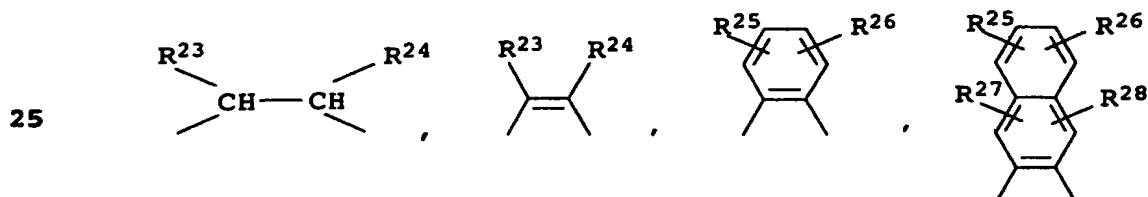
45

45

- 2 Z für O, S, NR¹⁹ oder SiR¹⁹R²⁰ steht, wobei
R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,
- 5 oder Z für eine C₁- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,
- 10 oder Z für eine C₂- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR¹⁹ oder SiR¹⁹R²⁰ unterbrochen ist,

A¹ und A² unabhängig voneinander für O, S, SiR¹⁹R²⁰, NR¹⁹ oder CR²¹R²² stehen, wobei

- 15 R²¹ und R²² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R²¹ gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R²¹ oder die Gruppe R²² gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R²² eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,
- 20 D eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen



ist, in denen

- 30 R²³ und R²⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C₃- bis C₄-Alkylenbrücke verbunden sind,
- 35 R²⁵, R²⁶, R²⁷ und R²⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵E⁶+X⁻, Acyl oder Nitro stehen, wobei X⁻ für ein Anionäquivalent steht, und
- 40 c 0 oder 1 ist.

5. Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppen, der als Liganden wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert, aufweist.

5

6. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wie in Anspruch 5 definiert.

10

7. Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, bei dem man

a) Buten oder ein Buten enthaltendes C₄-Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart eines Katalysators, wie in Anspruch 5 definiert, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Erhalt eines n-Valeraldehyd enthaltenden Hydroformylierungsprodukts hydroformyliert,

15

b) gegebenenfalls das Hydroformylierungsprodukt einer Auftrennung unter Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzieht,

20

c) das in Schritt a) erhaltene Hydroformylierungsprodukt oder die in Schritt b) erhaltene an n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion einer Aldolkondensation unterzieht,

25

d) die Produkte der Aldolkondensation mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen hydriert, und

e) gegebenenfalls die Hydrierprodukte einer Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion unterzieht.

30

8. Verwendung eines Katalysators, wie in Anspruch 5 definiert, zur Hydroformylierung, Carbonylierung, Hydrocyanierung oder zur Hydrierung.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/01245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F9/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 52632 A (DU PONT ;FOO THOMAS (US); TAM WILSON (US); GARNER JAMES MICHAEL (U) 21 October 1999 (1999-10-21) cited in the application column 5, line 1 - line 42	1-8
A	US 5 710 344 A (BURKE PATRICK M ET AL) 20 January 1998 (1998-01-20) cited in the application page 2, line 23 -page 3, line 7	1-8
A	GIMBERT, Y.; ROBERT, F.; DURIF, A.; AVERBUCH, M.-T.; KANN, N.; GREENE, A.E.: J. ORG. CHEM., vol. 64, 1999, pages 3492-3497, XP002238591 cited in the application page 3493, column 1; example 2E	1-8

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 April 2003

Date of mailing of the international search report

25/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zellner, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/01245

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TRZECIAK, A.M.; GLOWIAK, T.; GRZYBEK, R.; ZIOLKOWSKI, J.J.: J. CHEM. SOC., DALTON TRANS., 1977, pages 1831-1837, XP002238592 cited in the application page 1831, column 2; example A -----	1-8
A	TRZECIAK, A.M.; ZIOLKOWSKI, J.J.; MARCINIEC, B.: C.R.ACAD. SCI., SÉRIE IIC, 1999, pages 235-239, XP002238593 cited in the application abstract -----	1-8
E	WO 03 018192 A (BASF AG ;AHLERS WOLFGANG (DE); PACIELLO ROCCO (DE); VOLLAND MARTIN) 6 March 2003 (2003-03-06) cited in the application page 6, line 10 -page 7, line 13 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/01245

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9952632	A	21-10-1999	CA 2328866 A1	21-10-1999
			EP 1073520 A1	07-02-2001
			JP 2002511433 T	16-04-2002
			WO 9952632 A1	21-10-1999
US 5710344	A	20-01-1998	CN 1236353 A	24-11-1999
			DE 69705858 D1	30-08-2001
			DE 69705858 T2	11-04-2002
			EP 0937022 A1	25-08-1999
			JP 2001503426 T	13-03-2001
			WO 9819985 A1	14-05-1998
WO 03018192	A	06-03-2003	WO 02083695 A1	24-10-2002
			WO 03018192 A2	06-03-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01245

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F9/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 52632 A (DU PONT ; FOO THOMAS (US); TAM WILSON (US); GARNER JAMES MICHAEL (U) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 42	1-8
A	US 5 710 344 A (BURKE PATRICK M ET AL) 20. Januar 1998 (1998-01-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 23 - Seite 3, Zeile 7	1-8
A	GIMBERT, Y.; ROBERT, F.; DURIF, A.; AVERBUCH, M.-T.; KANN, N.; GREENE, A.E.: J. ORG. CHEM., Bd. 64, 1999, Seiten 3492-3497, XP002238591 in der Anmeldung erwähnt Seite 3493, Spalte 1; Beispiel 2E	1-8

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. April 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/06/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zellner, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	TRZECIAK, A.M.; GLOWIAK, T.; GRZYBEK, R.; ZIOLKOWSKI, J.J.: J. CHEM. SOC., DALTON TRANS., 1977, Seiten 1831-1837, XP002238592 in der Anmeldung erwähnt Seite 1831, Spalte 2; Beispiel A	1-8
A	TRZECIAK, A.M.; ZIOLKOWSKI, J.J.; MARCINIEC, B.: C.R.ACAD. SCI., SÉRIE IIC, 1999, Seiten 235-239, XP002238593 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-8
E	WO 03 018192 A (BASF AG ;AHLERS WOLFGANG (DE); PACIELLO ROCCO (DE); VOLLAND MARTIN) 6. März 2003 (2003-03-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 10 -Seite 7, Zeile 13	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Akten

PCT/EP 03/01245

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9952632	A	21-10-1999	CA 2328866 A1 21-10-1999
		EP 1073520 A1 07-02-2001	
		JP 2002511433 T 16-04-2002	
		WO 9952632 A1 21-10-1999	
US 5710344	A	20-01-1998	CN 1236353 A 24-11-1999
		DE 69705858 D1 30-08-2001	
		DE 69705858 T2 11-04-2002	
		EP 0937022 A1 25-08-1999	
		JP 2001503426 T 13-03-2001	
		WO 9819985 A1 14-05-1998	
WO 03018192	A	06-03-2003	WO 02083695 A1 24-10-2002
		WO 03018192 A2 06-03-2003	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)